ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS in Stockholm, E. BECKMANN in Großlichterfelde, G. BREDIG in Karlsruhe i. B.
E. COHEN in Utrecht, H. GOLDSCHMIDT in Kristiania, F. HABER in Dahlem,
A. HANTZSCH in Leipzig, A. HORSTMANN in Heidelberg, M. LE BLANC in Leipzig,
H. LE CHATELIER in Paris, O. LEHMANN in Karlsruhe, W. NERNST in Berlin,
A. A. NOYES in Boston, O. PETTERSSON in Stockholm, TH. W. RICHARDS in
Cambridge, R. SCHIFF in Pisa, T. E. THORPE in London, P. WALDEN in Rostock,
R. WEGSCHEIDER in Wien SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

ACHTUNDNEUNZIGSTER BAND

MIT 49 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1921

Inhalt.

Seite

F. A. Henglein, Eine Dampfdruckformel mit allgemeiner Integrationskonstante . . 1

Richard Zsigmondy, Über einige Fundamentalbegriffe der Kolloidchemie 14

Karl Fredenhagen, Theorie des elektrolytischen Ionenzustandes und die Berechnung der elektrolytischen Lösungskonstanten, sowie damit zusammenhängender Größen aus chemischen Verwandtschaften 38

R. Bartels und *A. Eucken*, Die Zustandsgleichung des Stickstoffs bei geringen Drucken und tiefen Temperaturen. Mit 1 Diagramm im Text 70

Bücherschau.

K. Micleitner, Die technisch wichtigen Mineralstoffe 80

K. Fajans, Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen 80

Maximilian C. Neuburger, Neuere Ergebnisse der Forschung über die Radioaktivität des Kaliums und Rubidiums im letzten Dezennium 80

A. Chaston Chapman, Einige Fortschritte auf dem Gebiete der analytischen Chemie . . . 80

MESSRS. **W. HEFFER & SONS**, LTD.,
BOOKSELLERS, **CAMBRIDGE** (ENGLAND)

suchen folgende naturwissenschaftliche Reihen antiquarisch zu kaufen:

PFLÜGERS ARCHIV
COMPTES RENDUS
ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE
BERICHTE DER DEUTSCH. CHEM. GESELLSCHAFT
LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE
SACCARDO SYLLOGE FUNGORUM
CHEMISCHES ZENTRALBLATT
ANNALES MYCOLOGICI usw.

Die Herren Bibliothekare, Professoren u. a., die naturwissenschaftliche Bücher zu verkaufen haben, bitten wir sich an uns zu wenden.
Ankauf von Bibliotheken.
Großes Lager von naturwissenschaftlichen Büchern in allen Sprachen.
Wir bitten unsere Kataloge zu verlangen.

Inhalt des achtundneunzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 6. Mai 1921.

Seite

F. A. Henglein, Eine Dampfdruckformel mit allgemeiner Integrationskonstante . . 1

Richard Zsigmondy, Über einige Fundamentalbegriffe der Kolloidchemie 14

Karl Fredenhagen, Theorie des elektrolytischen Ionenzustandes und die Berechnung der elektrolytischen Lösungskonstanten, sowie damit zusammenhängender Größen aus chemischen Verwandtschaften 38

R. Bartels und *A. Eucken*, Die Zustandsgleichung des Stickstoffs bei geringen Drucken und tiefen Temperaturen. Mit 1 Diagramm im Text 70

Bücherschau.

K. Mieleitner, Die technisch wichtigen Mineralstoffe 80

K. Fajans, Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen . 80

Maximilian C. Neuburger, Neuere Ergebnisse der Forschung über die Radioaktivität des Kaliums und Rubidiums im letzten Dezennium 80

A. Chaston Chapman, Einige Fortschritte auf dem Gebiete der analytischen Chemie 80

Heft 2.

Ausgegeben am 17. Juni 1921.

Mario Basto Wagner, Allgemeine Methoden zur Ermittlung der wahren molekularen Konstitution reiner Stoffe und ihrer Mischungen 81

P. Lasareff, Untersuchungen über das Grundgesetz der Photochemie. 94

W. Herz, Die Wärmeausdehnung geschmolzener Salze 98

E. Ramann und *H. Sallinger*, Die Umsetzungen in heterogenen Systemen. Mit 7 Figuren im Text. 103

Mario Basto Wagner, Thermodynamik der Mischungen. Neunter Teil 151

Bücherschau.

Leonor Michaelis, Praktikum der physikalischen Chemie, insbesondere der Kolloidchemie . . 157

Emil Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden 157

W. Moldenhauer, Die Reaktionen des freien Stickstoffs. 158

Walther Dietrich, Einführung in die physikalische Chemie 159

Sven Bodforss, Die Äthylenoxyde 159

Robert Schwarz, Chemie der anorganischen Komplexverbindungen. 160

W. Fahrion, Die Fabrikation der Margarine, des Glycerins und Stearins. 160

Raphael Ed. Liesegang, Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. I. 160

Heft 3 und 4.

Ausgegeben am 27. Juli 1921.

Karl F. Herzfeld, Zur Theorie der Katalyse bei homogenen Gasreaktionen 161

W. Herz, Die Lichtbrechung bei übereinstimmenden Temperaturen 175

Arne Westgren und *Axel E. Lindh*, Zum Kristallbau des Eisens und Stahls. Mit 6 Figuren im Text. 181

Jnanendra Chandra Ghosh, Eine allgemeine Theorie der Elektrolytlösungen . . . 211

404104

Seite

J. N. Brönsted, Studien zur chemischen Affinität. XIII. Die Umwandlungsaffinität in Systemen fester Salze 239

Mario Basto Wagner†, Zur Theorie der Zustandsgleichungen. Zweiter Teil . . . 244

Georg Gehlhoff, Über die Beziehung zwischen Lösungswärme und Schmelzwärme organischer Substanzen. Mit 2 Figuren im Text 252

Gösta Åkerlöf, Die Neutralsalzwirkung bei höheren Salzkonzentrationen auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats und auf die Wasserstoffionenaktivität des Katalysators. Mit 3 Figuren im Text 260

H. Zocher, Über Sole mit nichtkugeligen Teilchen. Mit 8 Abbildungen auf 2 Tafeln und 3 Figuren im Text. 293

Rudolf Keller, Azidität und Basizität 338

Bücherschau.

Cl. Schäfer, Einführung in die theoretische Physik 352
Gustav Jäger, Theoretische Physik II 352

Heft 5.

Ausgegeben am 25. August 1921.

H. Grimm, Ioneneigenschaften und kristallochemische Verwandtschaft I. Die Eigenschaften der in Kristallen auftretenden Ionen. (Mit 5 Figuren im Text) . . 353

F. Dolezalek† und *M. Schulze*, Zur Theorie der binären Gemische VII. Das Gemisch Äthyläther-Bromoform. (Mit 8 Figuren im Text) 395

Aufruf von Bewerbern um ein Stipendium aus der „van't Hoff"-Stiftung, zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie 430

Bücherschau.

Lothar Meyer, Grundzüge der theoretischen Chemie. 5. Aufl. 432

Heft 6.

Ausgegeben am 30. September 1921.

H. Kallmann, Bemerkung zu den Arbeiten von J. Ch. Ghosh über eine Theorie starker Elektrolyte 433

Ernst Beckmann und *Otto Liesche*, Erweiterung der Ebullioskopie und ihrer Anwendung auf binäre Gemische. Theoretischer Teil. Mit 1 Figur im Text . 438

A. Smits, Die Anwendung der Theorie der Allotropie auf elektromotorische Gleichgewichte IV. Mit 1 Figur im Text. 455

Emil Baur und *Eugen Herzfeld*, Über die Labgerinnung der Milch als Reizleitungsvorgang. Mit 4 Figuren im Text 460

Anton Kailan, Über Reaktionen in der durchdringenden Radiumstrahlung und im Quarzglasultraviolett. II. 474

A. Benrath und *J. Oberbach*, Das Verhalten der Fehlingschen Lösung im Licht . 498

Bücherschau.

Erich Marx, Handbuch der Radiologie. Bd. I. 502
J. Plotnikow, Allgemeine Photochemie. 503
W. A. Roth, Physikalisch-chemische Übungen. 504
Brion, Luftsalpeter 505
Erich Müller, Die elektrometrische Massanalyse 505
Fritz Wüst, Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf . . 506
P. Ludewig, Radioaktivität. 508

Eine Dampfdruckformel mit allgemeiner Integrationskonstante.

Von

F. A. Henglein.

(Eingegangen 11. 2. 21.)

§ 1. Die Verdampfungsregel: $\log T_1 = a \log T_2 + b$.

Für den Vergleich der Dampfspannungskurven zweier Stoffe wurde das Gesetz abgeleitet[1]):

$$\log T_1 = a \log T_2 + b\,,$$

wobei T_1 und T_2 die Temperaturen der Stoffe 1 und 2 bei gleichen Drucken bedeuten;

$$a = \frac{\lambda_2}{(v_2 - v_2')\,p} \cdot \frac{(v_1 - v_1') \cdot p}{\lambda_1}\,.$$

Die Konstanz von a besagt, dass die Quotienten aus gesamter Verdampfungswärme und äusserer Arbeit für zwei Stoffe bei gleichen Drucken in einem konstanten Verhältnis stehen.

Unter Vernachlässigung von v' und Einführung der Gasgesetze für die gesättigten Dämpfe wird:

$$\frac{\lambda_1}{p\,(v_1 - v_1')} = \frac{\lambda_1}{RT_1} \quad \text{und} \quad a = \frac{\lambda_2}{RT_2} \cdot \frac{R \cdot T_1}{\lambda_1};$$

d. h. a ist nahezu gleich dem Quotienten der „Troutonschen Koeffizienten“ der beiden Stoffe. In der nachfolgenden Tabelle wurde a in Spalte 3 auf diese Weise berechnet; die Übereinstimmung mit den Werten von a in Spalte 4 aus dem oben genannten Gesetz durch den

[1]) F. A. Henglein, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 434 (1920).

Vergleich mit Wasser gewonnen[1]), ist gut; der Trouton sche Koeffizient von Wasser wurde dabei zu 25·85 angenommen.

1	2	3	4
Stoff	$\frac{\lambda_{kp}}{T_{kp}}$	a'	a
Argon	17·00	1·521	1·496
Chlor	19·96	1·296	1·280
Quecksilber . . .	21·54	1·201	1·179
Ammoniak . . .	22·78	1·135	1·128
Schwefelkohlenstoff	20·67	1·251	1·274
Chloroform . . .	20·88	1·238	1·238

Andererseits lässt sich aus a der Trouton sche Koeffizient in einfacher Weise berechnen. Es ist:

$$\frac{\lambda_1}{T_1} = 25{\cdot}85 \frac{\log\left(\frac{T}{T'}\right)_{H_2O}}{\log \frac{T_1}{T_1'}},$$

wobei T und T', bzw. T_1 und T_1', die Temperaturen des Wassers und des Stoffes 1 bei gleichen Drucken bedeuten. Haben zwei Stoffe gleichen Trouton schen Koeffizienten, so wird $a = 1$; die Regel geht in die einfache Ramsay sche über, wonach $\frac{T_1}{T_2}$ = konstant (T_1 und T_2: Temperaturen bei gleichen Drucken). Dieser Zusammenhang zwischen Trouton schen Koeffizienten und der Ramsay schen Regel tritt deutlich hervor durch Vergleich der beistehenden Tabelle mit der von Herrn Nernst[1]) gegebenen:

Stoff	λ_{kp}	T_{kp} (1 Atm.)	$\frac{\lambda_{kp}}{T_{kp}}$	$\frac{T_{760}}{T_{200}}$
Methylformiat .	6610	305·3	21·65	1·115
Methylacetat . .	7180	330·5	21·72	1·115
Methylpropionat .	7670	352·9	21·73	1·114
Methylbutyrat. .	8100	375·9	21·55	1·114

Die Ramsay sche Regel stellt somit einen speziellen Fall unseres Gesetzes dar; sie gilt nur dann genau, wenn die beiden Vergleichsstoffe gleichen Trouton schen Koeffizienten haben.

[1]) F. A. Henglein, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 434 (1920).
[2]) Theor. Chemie 63 (1913).

§ 2. Ableitung einer Dampfdruckformel aus dem Gesetz von § 1.

Das in § 1 genannte Gesetz kann auch, entsprechend der einfachen Ramsayschen Regel $\left(\frac{T_1'}{T_2} = \text{konst.}\right)$, in der Form geschrieben werden: $T_1 = c \cdot T_2^a$, wobei $\log c = b$ ist. Die Ramsaysche Regel leitet sich[1]), wie gezeigt wurde, von der Formel

$$\log p = -\frac{k}{T} + J$$

ab, wenn für die zu vergleichenden Stoffe J gleich ist. Ebenso lässt sich $T_1 = c \cdot T_2^a$ ableiten, wenn die Dampfdruckformel gilt:

$$\log p = -\frac{k}{T^n} + J,$$

wobei J für alle Stoffe gleich sein müsste. Für Wasser hat bereits Unwin[2]) eine empirische Formel in dieser Gestalt aufgestellt, mit einer

Quecksilber[3]): $\log p_{(\text{mm})} = 7{\cdot}5030 - \frac{4295{\cdot}9}{T^{1{\cdot}0605}}$.

T	p (mm) berechnet	p (mm) beobachtet
273	0·000198	0·00019 Hertz
283	0·000519	0·00050
303	0·00292	0·0029
323	0·0132	0·013
353	0·0927	0·093
383	0·476	0·478
473	17·6	18·25
553	159·0	158·4 Laby
593	379·9	378·1
633	811·0	806·0
673	1579	1566
	Atm.	Atm.
723	4·29	4·25 Cailletet
823	13·99	13·8
973	49·8	50·0
1073	99·5	102
1153	155	162

[1]) Theor. Chemie 63 (1913).

[2]) Phil. Mag. **21**, 299 (1886). Bei sehr hohen Drucken zeigt sich eine Abweichung von einigen Prozenten.

[3]) Die Tabelle zeigt die Gültigkeit der Formel für ein Druckintervall von 8 Zehnerpotenzen.

recht genauen Gültigkeit von 4 mm bis 30 Atm.:

$$\log p_{(\text{Atm.})} = -\frac{7579}{T^{1\cdot25}} + 4\cdot6222.$$

Eine entsprechende Formel mit gleicher Integrationskonstante muss auf Grund des Gesetzes in § 1 somit für alle Stoffe gelten; waren die Stoffe mit Wasser verglichen, so gelten die Beziehungen:

$$n = \frac{1\cdot25}{a} \quad \text{und} \quad k = 7579 \cdot c^{\frac{1\cdot25}{a}}.$$

Auf diese Weise wurden die beistehenden Formeln für einige Stoffe gewonnen; die Tabellen zeigen, dass damit der Verlauf der Dampfdruckkurve über grosse Temperaturintervalle gut dargestellt wird.

Ammoniak: $\log p_{(\text{mm})} = 7\cdot5030 - \frac{2013\cdot1}{T^{1\cdot1085}}$.

T	p berechnet	p beobachtet	
202	79·6	77·2	Brill
212·3	158·5	157·6	„
223·1	305·7	323	
240·1	752·0	760	
	Atm.	Atm.	
273·1	3·95	4·19	Regnault
323·1	19·65	19·95	
343·1	31·55	32·47	
373·1	60·93	61·32	

Essigsäure: $\log p_{(\text{mm})} = 7\cdot5030 - \frac{4035\cdot5}{T^{1\cdot1343}}$.

T	p berechnet	p beobachtet	
238	0·242	0·221	Mündel
253	0·844	0·798	„
263	1·79	1·68	„
273·1	3·52	3·30	Ramsay
293	12·03	11·73	
313	34·92	34·79	
353	201·5	202·3	
373	416·8	417·1	
383	580·7	580·5	
393	794·6	794·0	
413	1423	1414	
453	3849	3833	
493	8795	8638	
533	17570	17579	
573	31740	32043	
593	41210	42553	
(krit. Temp.)	(krit. Druck)		

Wählt man anstatt der Integrationskonstante 7·5030 eine andere z. B. 8·0 oder 6·0, so ergeben sich Formeln, die zwar für kleine Temperaturintervalle auch befriedigende Resultate geben, nicht aber für solche Intervalle, wie sie die vorstehenden und weiter folgenden Beispiele zeigen.

§ 3. Die Konstanten der Dampfdruckformel:

$$\log p_{(mm)} = -\frac{k}{T^n} + 7{\cdot}5030.$$

In dem Gesetz $T_1 = c \cdot T_2^a$ bedeutet

$$a = \frac{\lambda_2}{p\,(v_2 - v_2')\cdot p} \cdot \frac{p\,(v_1 - v_1')}{\lambda_1}$$

und demgemäss steht auch n in unmittelbarem Zusammenhang mit $\frac{\lambda}{p\,(v-v')}$; es ist $n = \frac{\lambda}{p\,(v-v')} \cdot K$, wobei K für alle Stoffe gleich ist, wenn $\frac{\lambda}{p\,(v-v')}$ auf gleiche Drucke bezogen wird. n in die Formel eingesetzt, ergibt:

$$\log p_{(Atm.)} = -\frac{k}{T^{\frac{\lambda}{p\,(v-v')}\cdot K}} + 4{\cdot}6222$$

oder

$$T \cdot \frac{d\ln p}{dT} = +\frac{k \cdot \frac{\lambda}{p\,(v-v')} \cdot K}{T^{\frac{\lambda}{p\,(v-v')}\cdot K}} \cdot 2{\cdot}3025.$$

Aus der Clausiusschen Formel folgt andererseits:

$$T \cdot \frac{d\ln p}{dT} = \frac{\lambda}{p\,(v-v')}.$$

Somit:

$$K \cdot k \cdot 2{\cdot}3025 = T^{\frac{\lambda}{p\,(v-v')}\cdot K}.$$

Für Siedepunkt (1 Atm.):

$$k = \frac{T_{kp}^{\frac{\lambda_{kp}}{p\,(v+v')}\cdot K_{kp}}}{K_{kp} \cdot 2{\cdot}3025}.$$

Daher:

$$\log p_{(\text{Atm.})} = -\frac{T_{kp}^{\frac{\lambda_{kp}}{p\,(v-v')}} \cdot K_{kp}}{K_{kp} \cdot 2{\cdot}3025 \cdot T^{\frac{\lambda_{kp}}{p\,(v-v')}} \cdot K_{kp}} + 4{\cdot}6222.$$

Für $p = 1$ Atm. folgt:

$$K_{kp} = \frac{1}{4{\cdot}6222 \,.\, 2{\cdot}3025}$$

und entsprechend:

$$\log p_{(\text{Atm.})} = -\left(\frac{T_{kp}}{T}\right)^{n} \cdot 4{\cdot}6222 + 4{\cdot}6222\,,$$

wobei

$$n = \left[\frac{\lambda}{p\,(v-v')}\right]_{\text{bei 1 Atm.}} \cdot \frac{1}{4{\cdot}6222 \cdot 2{\cdot}3025}\,.$$

Helium: $\log p_{(\text{Atm.})} = \left(\frac{4{\cdot}21}{T}\right)^{0{\cdot}3584} \cdot 4{\cdot}6222 + 4{\cdot}6222.$

p mm	T berechnet	T beobachtet[1])
3	1·31	1·35
4·15	1·39	1·47
51	[2·24]	2·24
360	3·484	3·516
565	3·89	3·90
757·5	[4·206]	4·205
1718 (krit. Druck)	5·26 (krit. Temp.	5·2

Stickstoff: $\log p_{(\text{Atm.})} = \left(\frac{77{\cdot}24}{T}\right)^{0{\cdot}89106} \cdot 4{\cdot}6222 + 4{\cdot}6222.$

p mm	T berechnet	T beobachtet[2])
1086	80·24	80·39
760	[77·24]	77·24
631	75·72	75·74
428·6	72·81	72·74
206·9	67·84	67·78
177·6	66·87	66·83
120	[64·55]	64·55
93·5	63·11	63·17

[1]) Kammerlingh Onnes u. Weber, Com. Lab. of Phys. 1476 (1915).
[2]) v. Siemens, Ann. d. Phys. **42**, 871 (1913).

Zur Aufstellung der Dampfdruckformel ist die Kenntnis von zwei Punkten der Dampfdruckkurve erforderlich. Auf diese Weise wurde in den vor- und nachstehenden Tabellen die Formel berechnet[1]). Sowohl über alle Temperaturen, sowie für die einzelnen Stoffe für grosse Druckintervalle ist die Übereinstimmung mit dem Experiment gut.

$$\text{Methylalkohol: } \log p_{(\text{Atm.})} = -\left(\frac{338{\cdot}0}{T}\right)^{1{\cdot}250} \cdot 4{\cdot}6222 + 4{\cdot}6222.$$

p mm	T berechnet	T beobachtet
0·102	207·8	205·7 Ramsay
0·491	222·2	221·2
0·986	229·6	228·7
15·5	263·4	263·1
54·7	283·3	283·1
160	[303·1]	303·1
260·5	313·1	313·1
406	322·9	323·1
625	[333·1]	333·1
1341	353·2	353·1
2621	373·1	373·1
4751	393·3	393·1
8071	413·2	413·1
16292	443·6	443·1
29787	474·1	473·1
46297	499·5	498·1
59660	515·5	513·1
(krit. Druck)	(krit. Temp.)	

$$\text{Zink: } \log p_{(\text{Atm.})} = -\left(\frac{1179{\cdot}6}{T}\right)^{1{\cdot}1092} \cdot 4{\cdot}6222 + 4{\cdot}6222.$$

p mm	T berechnet	T beobachtet[2])
1·068	764·8	763·8
3·688	818·1	817·6
9·051	[861·9]	861·9
23·02	913·1	914·2
81·42	993·4	993·5
356·2	1108·7	1109·1
760·0	[1179·6]	1179·6
765·8	1180·3	1179·7
1120	1220·1	1219·1
1274	1233·7	1233·1
1521	1253·5	1253·6

(Die berechneten Werte stimmen ebensogut, wie diejenigen, die Herr Braun mit einer dreikonstantigen Formel ermittelt hat.)

[1]) Die in [ ] gesetzten Zahlen dienten zur Berechnung der Formel.

[2]) H. Braune, Zeitschr. f. anorg. Chemie **111**, 133 (1920).

Äthylalkohol: $\log p_{(\text{Atm.})} = 4{\cdot}6222 - \frac{9632}{T^{1{\cdot}3037}}$.

T	p berechnet	p beobachtet	
176·8	0·00015	0·00007	Drucker
191·8	0·0022	0·0030	
208·6	0·024	0·015 0·023	
215·7	0·059	0·067	
226·1	0·195	0·169	
229·6	0·284	0·249	
238·7	0·71	0·66	
241·0	0·88	0·830	
248·3	1·74	1·722	
273·1	12·10	12·24	Ramsay
283·1	[23·77]	23·77	
303·1	78·72	78·06	
323·1	220·3	219·8	
343·1	540·8	590·9	
353·1	[811·81]	811·81	
373·1	1685	1692·3	
403·1	4318	4320	
423·1	7465	7326	
433·1	9594	9366	
483·1	28120	26821	
513·1	47760	45504	
243·2	1·084	1·081	Mündel
234·1	0·456	0·456	
229·8	0·290	0·301	
220·2	0·101	0·108	
217·2	0·071	0·076	

Natriumbromid: $\log p_{(\text{Atm.})} = -\left(\frac{1666}{T}\right)^{1{\cdot}0980} \cdot 4{\cdot}6222 + 4{\cdot}6222.$

p mm	T berechnet	T beobachtet	
90·7	1410	1411	(H. v. Wartenberg)
141·6	1456	1455	
267·8	[1529]	1529	
526·1	1615	1613	
546·1	1620	1617	
760·0	[1666]	1666	

§ 4. Die Berechnung von $\frac{\lambda}{p\,(v - v')}$ bei verschiedenen Drucken aus der Dampfdruckformel.

Aus § 3 geht hervor, dass mittels der Dampfdruckformel $\frac{\lambda}{p\,(v - v')}$ für alle Drucke berechnet werden kann. Die Berechnung für den

Siedepunkt (1 Atm.) erfolgt durch die Beziehung:

$$n = \left[\frac{\lambda}{p\,(v - v')}\right]_{(1\,\text{Atm.})} \cdot \frac{1}{4{\cdot}6222 \cdot 2{\cdot}3025}\,^{1)}.$$

Für Wasser wird

$$\left[\frac{\lambda}{p\,(v - v')}\right]_{(1\,\text{Atm.})} = 1{\cdot}25 \cdot 4{\cdot}6222 \cdot 2{\cdot}3025 = 13{\cdot}34\,,$$

während aus experimentellen Daten

$$(v = 1{\cdot}6508\ \text{l}, \quad v' = 0{\cdot}0010434\ \text{l}, \quad \lambda = 9650\ \text{cal.})$$

sich der Wert 13·43 berechnet.

Da

$$\frac{\lambda}{p\,(v - v')} = \frac{\lambda}{RT\left(1 - \frac{p}{p_k}\right)} = \frac{\lambda_{kp}}{RT_{kp}}$$

ist, so kann auch aus den beiden einzigen Angaben λ_{kp} und T_{kp} die Dampfdruckformel annähernd aufgestellt werden, wofür nachstehend ein Beispiel gegeben wird.

Herr Braune[2]) fand für die Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur für Kadmium:

$$\lambda_T = 26343 - 2{\cdot}54\,T\,,$$

woraus sich λ_{kp} für $T_{kp} = 1040{\cdot}4$ zu 23700 cal. berechnet. Unter der Annahme, dass

$$p\,(v - v') = RT_{kp}\left(1 - \frac{p}{p_k}\right) = 2058\ \text{cal.}$$

beträgt, berechnet sich $n = 1{\cdot}0820$.

Die damit gewonnene Dampfdruckformel:

$$\log p_{(\text{Atm.})} = -\left(\frac{T_{kp}}{T}\right)^{1{\cdot}0820} \cdot 4{\cdot}6222 + 4{\cdot}6222$$

gibt die exp. bestimmten Zahlen gut wieder:

---

[1]) Daraus ergibt sich ein Parallelismus von n zur Chemischen Konstante der Nernstschen Dampfdruckformel, da C annähernd $= 0{\cdot}14\,\frac{\lambda_{kp}}{T_{kp}}$, vgl. hierüber: F. A. Henglein, Zeitschr. f. anorg. Chemie **114**, 234 (1920).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **111**, 133 (1920).

p mm	T berechnet	T beobachtet
0·279	622·6	622·7
1·176	670·6	670·7
3·705	715·2	715·3
12·36	768·9	768·5
51·81	845·0	843·9
182·4	926·2	926·9
239·3	945·9	945·9
371·3	979·8	979·5
503·2	1004·5	1004·4
758·6	1040·2	1040·3
1000·0	1065·8	1065·7
1217	1084·8	1084·7
1506	1106·3	1106·1

§ 5. Gültigkeit der Formel für Sublimationsdrucke.

Für Sublimationsdrucke hat die Formel ebenfalls Gültigkeit. Für Stickstoff (fest) ergibt sich:

$$\log p_{(mm)} = -\frac{422{\cdot}5}{T^{1{\cdot}0457}} + 7{\cdot}5030.$$

p mm	T berechnet	T beobachtet
86·1	[62·79]	62·79 v. Siemens
71·9	61·95	61·95
55·3	60·77	60·77
45·8	59·97	59·95
34·1	58·74	58·71
26·4	[57·70]	57·70
21·8	56·96	56·97

Für Eis: $\log p_{(mm)} = -\frac{16670}{T^{1{\cdot}39}} + 7{\cdot}5030.$

T	p berechnet	p beobachtet
273·1	4·515	4·579 (Scheel u. Heuse)
268·1	[3·009]	3·009 (Scheel u. Heuse)
263·1	1·950	1·947
253·1	0·778	0·770
243·1	0·283	0·280
234·1	[0·105]	0·105
233·1	0·094	0·093
223·1	0·027	0·029
213·1	0·007	0·008
208·1	0·003	0·003

Die Integrationskonstante ist die gleiche; jedoch ist der Exponent von T grösser geworden:

Stickstoff (flüssig): 0·8911, Wasser: 1·25,
„ (fest) : 1·0457, Eis: 1·39.

Nach § 3 ist die Zunahme des Exponenten verständlich: λ bedeutet die Sublimationswärme und ist um die Schmelzwärme grösser, als die Verdampfungswärme.

Für Eis berechnet sich die Sublimationswärme wie folgt. Nach § 3 ist:

$$\frac{\lambda \text{ (Sublimationswärme)}}{p\,(v - v')} \cdot K = 1{\cdot}39,$$

ferner:

$$K = \frac{T^n}{k \cdot 2{\cdot}3025}.$$

Es sei

$$T = 273{\cdot}1;$$

dann ist:

$$\left[\frac{\lambda}{p\,(v - v')}\right]_{273{\cdot}1} = \frac{1{\cdot}39 \cdot k \cdot 2{\cdot}3025}{273{\cdot}1^{1{\cdot}39}},$$

wobei $k = 16670$ (aus der Dampfdruckformel)

$$\left[\frac{\lambda}{p\,(v - v')}\right]_{273{\cdot}1} = 21{\cdot}92.$$

Unter der Annahme, dass

$$p\,(v - v') = RT = 542{\cdot}2 \text{ cal.},$$

ergibt sich:

$$\lambda = 11880.$$

Den gleichen Wert: 11888 berechnet Herr Cederberg[1]) mit einer anderen Dampfdruckformel. Dieterici[2]) ermittelte die Verdampfungswärme von Wasser bei 0° C. zu 10752 cal.; und Smith[3]) bestimmte die Schmelzwärme zu 1439 cal., woraus

$$\lambda_{273{\cdot}1} = 12191 \text{ cal.}$$

folgt. Der oben berechnete Wert steht hiermit in gutem Einklang.

[1]) Berechnung Chem. Affin., Berlin (1916).
[2]) Ann. d. Phys. **37**, 504 (1889).
[3]) Phys. Rev. **17**, 231 (1903).

§ 6. Anwendung der Dampfdruckformel:

$$\log p_{(\text{Atm.})} = -\frac{k}{T^n} + 4.6222 \text{ auf Zersetzungsdrucke.}$$

Das Gesetz: $\log T_1 = a \log T_{\text{Wasser}} + b$
lässt sich auch auf Zersetzungsdrucke anwenden:

$$\log T_{AuCl_3} = 0.7688 \log T_{H_2O} + 0.74402.$$

p mm	T_{Wasser}	T_{AuCl_3} berechnet	T_{AuCl_3} beobachtet[1]
5·2	274·8	416·0	415·8
41·40	307·8	[454·1]	454·1
181·20	337·29	487·1	487·3
380·74	354·75	506·3	506·6
644·25	368·5	[521·4]	521·4
992·25	380·6	534·5	535·1

Es gilt daher die Dampfdruckformel auch für Zersetzungsdrucke:

$$\log p_{Cl_2(\text{Atm.})} = -\frac{132076}{T^{1.6375}} + 4.6222 \text{ (für } AuCl_3).$$

p mm	T berechnet	T beobachtet
5·2	415·6	415·8 Pellaton
41·4	[454·1]	454·1
181·2	487·3	487·3
380·74	506·4	506·6
644·3	[521·4]	521·4
992·3	534·6	535·1

Für die Reaktion: $2\,Pb_3O_4 \longrightarrow 6\,PbO + O_2$ ergibt sich:

$$\log p_{O_2(\text{Atm.})} = -\frac{1373281}{T^{1.8611}} + 4.6222.$$

T	p (mm) berechnet	p (mm) beobachtet	T	p (mm) berechnet	p (mm) beobachtet[2]
717·9	7·7	8·4	810·7	163·3	155
728·8	11·7	13·2	824·1	235·5	242
757·5	32·3	30·4	831·4	283·5	270
781·1	69·1	70	847·3	422·0	442
784·3	76·0	[76]	861·2	589·0	[589]
804·5	142·5	138·3	867·6	682·5	688

[1] Pellaton, Journ. Phys. Chem. **13**, 462 (1915).
[2] Reinders u. Hamburger, Zeitschr. f. anorg. Chemie **89**, 71 (1914).

Zusammenfassung.

§ 1. Die Konstanten der früher mitgeteilten Regel für den Vergleich der Dampfspannungskurven zweier Stoffe

$$\log T_1 = a \log T_2 + b$$

werden in Beziehung gebracht zum Trouton schen Koeffizienten.

§ 2. Aus der Vergleichsregel wird eine Dampfdruckformel abgeleitet:

$$\log p_{(\text{Atm.})} = -\frac{k}{T^n} + 4{\cdot}6222$$

(mit zwei spez. Konstanten). Die Formel gilt, gegenüber anderen zweikonstantigen Dampfdruckformeln, über grosse Temperaturintervalle und ist dadurch charakterisiert, dass die Integrationskonstante für alle Stoffe gleich ist.

§ 3. Der Exponent n der Formel wird in Beziehung gebracht zu dem Quotient $\frac{\lambda}{p(v-v')}$.

§ 4. $\frac{\lambda}{p(v-v')}$ kann für alle Drucke aus der Formel berechnet werden; andererseits lässt sich n aus $\frac{\lambda}{p(v-v')}$ bzw. aus $\frac{\lambda}{RT}$ ermitteln. Zur Berechnung der Dampfdruckformel sind 2 Dampfdruckbestimmungen oder die Kenntnis eines Dampfdruckpunktes und der molekularen Verdampfungswärme beim gleichen Druck erforderlich.

§ 5. Die Formel gilt auch für Sublimationsdrucke.

§ 6. Auf Zersetzungsdrucke ist die Formel ebenfalls anwendbar.

Danzig, Technische Hochschule. Februar 1921.

Über einige Fundamentalbegriffe der Kolloidchemie.

Von

Richard Zsigmondy.

(Eingegangen am 20. 2. 21.)

Das wichtigste Ergebnis, zu dem Ultramikroskopie und Kolloidforschung geführt haben, ist wohl die Erkenntnis, dass die Kolloidlösungen als wesentlichen Bestandteil neben dem Medium Ultramikronen enthalten, deren Grösse zwischen den Dimensionen der mikroskopischen Teilchen und denjenigen der Gasmoleküle liegen. Über die Natur dieser Teilchen konnte man anfangs verschiedener Meinung sein. Es ist zweckmässig und allgemein üblich, in solchen Fällen zunächst die einfachsten und nächstliegenden Annahmen zu machen und an der Erfahrung zu prüfen.

So haben Siedentopf und Zsigmondy bei ihren Untersuchungen über Rubinglas und die kolloiden Goldlösungen die Annahme gemacht, dass die Goldteilchen würfelförmig und mit der Materie des zerteilten Metalls massiv erfüllt seien[1]), und unter dieser Voraussetzung die mittlere Lineardimension der Goldteilchen aus der Teilchenzahl und Goldkonzentration berechnet, aber gleich darauf hingewiesen, dass die erwähnte Annahme keineswegs immer zutreffen müsse, dass die Goldteilchen auch öfter andere Gestalt haben könnten, wofür damals schon einige Beobachtungen sprachen.

Die ultramikroskopische Untersuchung der Koagulationserscheinungen und der damit verbundene Farbenwechsel der Ultramikronen führten auch unmittelbar zur Aufstellung der Begriffe „Primär- und Sekundärteilchen", zunächst als α- und β-Teilchen bezeichnet[2]).

---

[1]) Siedentopf und Zsigmondy, Drud. Ann. 1903.

[2]) Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905. S. 13. Die Bezeichnung Primär- und Sekundärteilchen wurde zuerst von W. Mecklenburg gebraucht. (Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 262 [1912]).

Die ersten wurden massiv erfüllt gedacht, die letzten als Konglomerate, durch flockenartige Zusammenlagerung der Primärteilchen entstanden und daher vom Medium (Lösungsmittel) durchsetzt.

Diese Annahmen sind seither durch die Erfahrung vielfach bestätigt worden[1]).

Schwieriger gestaltete sich die Behandlung der Frage nach der Natur der in den kolloiden Lösungen der Eiweissgruppe und anderer Lösungen organischer Stoffe enthaltenen Teilchen. Der für den Chemiker nächstliegenden — und von vielen wohl heute noch aufrechterhaltenen — Hypothese, dass diese Teilchen die Moleküle der gelösten Substanzen sind, ist schon frühzeitig von mehreren Forschern, so von Selmi und auch von Nägeli entgegengetreten worden[2]).

Nägeli sagt z. B. bezüglich der „Albuminate" (Eiweisskörper): „Der wichtigste Umstand, von dem auch die ganze Beurteilung abhängt, liegt in der Tatsache, dass die Albuminate bloss in micellaren Lösungen vorkommen. Ich glaube dies mit vollkommener Sicherheit aussprechen zu können, da ihren Lösungen durchaus die Eigenschaften abgehen, welche die Kristallogene auszeichnen."

I. Nägelis theoretische Vorstellungen.

Nägeli ist auf den Begriff „Micell" auf Grund seiner eingehenden Untersuchungen über Stärke[3]) gekommen.

Er bemerkt darüber[4]), dass er früher, 1858, in Übereinstimmung mit dem damaligen Sprachgebrauch die jetzigen Moleküle „Atome" und die jetzigen Molekülgruppen „Moleküle" genannt habe, indem es sich für ihn nur darum handelte, für die kleinsten, von den Physiologen als Moleküle oder Molekeln bezeichneten Substanzteilchen eine bestimmte Vorstellung zu gewinnen.

„Nachdem dann die Chemie die beiden Wörter in der bekannten Unterscheidung in Anspruch nahm, musste für Molekülgruppe ein neues Wort gesucht werden. Nach langem Überlegen (wobei Namen, die auf Kristallähnlichkeit oder Zusammenordnung Bezug hatten, verworfen wurden) entschied ich mich für die ganz ungelehrte Benennung Micell (Diminutiv von mica, Krume), weil sie nichts präjudiziert und sich für alle Zusammensetzungen eignet. Sie ist dann auch, nachdem ich mich durch längeren Gebrauch von der Zweckmässigkeit überzeugt hatte, in die zweite Auflage des ‚Mikroskops'[5]) auf-

[1]) Vgl. weiter unten.

[2]) Nägeli, Theorie der Gärung. S. 152. München 1879.

[3]) Nägeli, Stärkekörner, 1858.
Nägeli, Theorie der Gärung. S. 121.
Nägeli und Schwendner, Mikroskop, 1877.

genommen worden, und ich denke, dass ‚Krümchen' (micellum) ebenso gut eine Gruppe von kleinsten Teilchen bezeichnet als ‚Kolösschen' (molecula) die kleinsten Teilchen selbst."

In der Einleitung zu diesen Ausführungen weist Nägeli auf den etymologischen Irrtum hin, dass eine Zusammensetzung von einem unbekannten mit mi anfangenden Wort mit „cellula" vorliege. Der Ausdruck Micell soll also nicht — wie heute noch vielfach irrtümlich gemeint wird — einen Zusammenhang mit Zelle zum Ausdruck bringen.

Nägeli fährt dann S. 122 fort:

„Was ferner den Begriff betrifft, so kann es für gewisse Betrachtungen vollkommen zweckmässig sein, von einer ganz allgemeinen und unbestimmten Vorstellung auszugehen, wie Pfeffer von der allgemeinen Molekülverbindung (tagma) ausgegangen ist. Gewiss hat aber auch das andere Verfahren Berechtigung, einen Begriff genau zu bestimmen und zu untersuchen, wie weit sein wirkliches Vorkommen sich erstrecke. Dieses Verfahren führt mich auf drei ihrem Wesen nach verschiedene tagmatische Begriffe, welche nicht unter einen Oberbegriff zusammengefasst werden können, weil je der vorhergehende sich zu dem folgenden verhält wie der Teil zum Ganzen; es sind das Pleon, das Micell und der Micellverband."

Molekülgruppen, wie sie im Glaubersalz, im Alaun usw. vorkommen[1]), nennt Nägeli allgemein „Pleone" und, wenn das Wasser einen Bestandteil derselben ausmacht, „Hydropleone".

Das Micell ist aus Molekülen oder Pleonen aufgebaut, und viele derselben vereinigen sich zu Micellverbänden. Nur die letzteren können, wenn sie eine besondere Grösse erreicht haben, wie dies z. B. bei den „Kristalloiden" (den Eiweisskristallen) der Fall ist, unter dem Mikroskop wahrgenommen werden.

Nägeli kommt so zur Unterscheidung von 5 Stufen von Teilchen, die unter der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit liegen: Atome der chemischen Elemente, Moleküle, Pleone, Micelle und Micellverbände. Er fährt dann S. 128 fort:

„Die Aufgabe der Wissenschaft scheint mir nun die zu sein, bei jeder dem unsichtbaren Gebiete angehörenden Erscheinung zu bestimmen, welcher der oben genannten Stufen dieselbe angehöre. Diese Aufgabe besteht für den physikalischen Teil der Chemie, besonders aber für die Molekularphysiologie, welche bei jedem Schritt das Bedürfnis empfindet, sich über jene Erscheinungen klar zu werden. Pfeffer hat die drei letzten Stufen (Pleon, Micell und Micellverband) als Tagma zusammengefasst, und es ist dies jedenfalls ein Fortschritt gegenüber dem gewöhnlichen Verfahren, alles dem unsichtbaren Gebiete Angehörige als „molekulare Verhältnisse" zu bezeichnen. Indessen kann der letztere ganz allgemeine Begriff nicht entbehrt werden, und wenn man, was ebenfalls zweckmässig ist, in dem ganzen unsichtbaren Gebiete zwei Gruppen unterscheiden will, so würde ich für natürlicher halten, die Scheidung an einer anderen Stelle zu vollziehen

[1]) Nach früheren Anschauungen als Elemente des Raumgitters eines Kristalls.

und die drei ersten Stufen den zwei letzten gegenüber zu setzen. Man würde dann die molekularen Verhältnisse im engeren Sinne und die micellaren Verhältnisse unterscheiden. Zu den ersteren würde Alles gehören, was die Atome, Moleküle und Pleone betrifft, also Alles, was dem eigentlich chemischen Gebiete angehört und sich nach bestimmten Verhältniszahlen (Äquivalenten) verbindet oder vereinigt. Die letzteren dagegen würden Alles begreifen, was die Micelle und die Micellverbände betrifft, was dem eigentlich physikalischen Gebiete angehört, mit der Fähigkeit zu unbestimmter und unbegrenzter Vereinigung. — Aber diese allgemeinen Begriffe dürfen nur als Notbehelf dienen, und das Augenmerk muss immer darauf gerichtet sein, zu den einzelnen Stufen als den natürlichen und konkreten Begriffen vorzudringen."

Obgleich Nägeli das Wort Micell absichtlich ohne Hinweis auf eine bestimmte Gestalt oder Anordnung gebildet hatte, so kam er doch auf Grund eingehender Studien (speziell über Stärke und andere organische Körper) zur Überzeugung, dass das Micell nichts anderes als einen winzigen, jenseits der mikroskopischen Sichtbarkeit liegenden Kristall darstellt[1]).

Da die Schriften Nägelis in Kreisen der Kolloidchemiker nicht genügend bekannt, zum Verständnis des Folgenden aber die Kenntnis der wichtigsten Ergebnisse seiner langjährigen Untersuchungen auf dem Kolloidgebiete erforderlich sind, so muss darauf etwas näher eingegangen werden.

Nägeli schreibt in der Theorie der Gärung S. 98—100:

„Während der Zucker sich in Wasser löst, ist die damit verwandte Stärke und Zellulose unlöslich; es gehen keine Stärkemoleküle von dem Stärkekorn in das Wasser über. An diesem ungleichen Verhalten können verschiedene Ursachen beteiligt sein: die geringere Verwandtschaft von Stärke und Wasser, die grössere Kohäsion der Substanz des Stärkekorns, das grössere Gewicht und die schwächeren Bewegungszustände der Stärkemoleküle. Welcher Anteil an der Wirkung jeder der genannten Ursachen zukomme, ist für die vorliegende Betrachtung ohne Belang.

Die Stärkekörner, die Cellulosemembranen, sowie alle andern organisierten Gebilde, sie mögen aus eiweissartigen, leimgebenden, elastischen, hornartigen oder anderen Substanzen bestehen, sind nicht unmittelbar aus den Molekülen aufgebaut, so dass diese eine kontinuirliche Zusammenordnung bilden würden, — sondern die nächsten Bestandteile sind krystallinische Molekülgruppen (Micelle), welche im imbibirten Zustande je durch eine Wasserschicht von einander getrennt sind. Die Krystallnatur der Micelle ergibt sich vorzüglich aus dem optischen Verhalten gegen das polarisirte Licht, ihre Benetzung mit Wasserhüllen aus den Erscheinungen beim Aufquellen und Eintrocknen der organisirten Substanzen. Ich setze diese Kenntniss des organisirten Baues, welcher schon vor 20 Jahren nachgewiesen wurde, voraus[2]) und verweise übrigens auch auf die Anmerkung am Schlusse dieser Abhandlung.

[1]) Theorie der Gährung. S. 123.

[2]) Nägeli, Stärkekörner, 1858; Sitzungsber. d. kgl. bayer. Akad. d. Wiss., 8. März 1862 (Botanische Mitteilungen I, 183); Sachs, Handb. d. Experimentalphysiologie d. Pflanzen 1865; Nägeli und Schwendener, Mikroskop 1877.

In analoger Weise wie die Salz- und Zuckerkrystalle sich im Wasser in die einzelnen Moleküle auflösen, können die organisirten Körper in einer geeigneten Lösungsflüssigkeit in die Micelle zerfallen und eine Lösung bilden. Die Ursachen für den letzteren Vorgang sind die nämlichen wie für den ersteren. Da aber die (krystallinischen) Micelle selbstverständlich unter einander einen weniger festen Zusammenhang haben als die Moleküle der nämlichen Verbindung, so ist es begreiflich, dass die Lösungsursachen sich schon mächtig genug erweisen, um Micelle von einem Körper loszutrennen und eine Micellarlösung zu bilden, während sie noch viel zu schwach sind, um die Micelle in die Moleküle zu zerlegen und eine Molekularlösung herzustellen. Alle organisierten Körper zerfallen zuerst in die Micelle, wenn überhaupt eine Trennung in kleinste Teilchen möglich ist; und im Allgemeinen sind von den organisirten Verbindungen bloss Micellarlösungen bekannt, die auf sehr verschiedene Weise erhalten werden.

Die Annahme, dass die organisirten Substanzen bei der Lösung in die Micelle und nicht in die Moleküle zerfallen, ist nicht bloss eine theoretische Folgerung aus den vorhandenen Umständen, sondern sie wird auch durch mehrere Tatsachen bestätigt, welche zugleich die unterscheidenden Merkmale der Micellarlösungen gegenüber den Molekularlösungen aufzeigen. Die wichtigste Tatsache ist die, dass die kleinsten Teilchen der Lösungen organisirter Verbindungen beim Übergang in den festen Zustand sich nicht zu Krystallen, sondern zu krystallähnlichen Körpern zusammenlegen, deren Bau mit dem der organisirten Substanzen übereinstimmt. Ich habe dieselben „Krystalloide" im Gegensatz zu den wirklichen Krystallen genannt; weil der Name Krystalloid für eine krystallisirende Substanz im Sinne von Graham entweder überflüssig ist, oder dann richtiger Krystallogen heisst[1]).

Die „Krystalloide" haben die grösste Ähnlichkeit mit Krystallen, aber sie imbibiren sich mit Wasser, verlieren dasselbe wieder durch Verdunstung (Eintrocknen) und sind unter dem Einfluss stärkerer Mittel (Säuren, Alkalien usw.) einer weitgehenden Quellung fähig. Die Micelle in den Krystalloiden sind also im benetzten Zustande durch Flüssigkeitsschichten getrennt. Diese Micelle erweisen sich mit Hilfe des polarisirten Lichtes als doppelbrechende winzige Kryställchen. Sie sind ferner, was ihre Zusammenordnung betrifft, entweder, wie die Moleküle in den gewöhnlichen Krystallen, in parallele Ebenen geordnet, die nach drei räumlichen Dimensionen verlaufend sich kreuzen (in den Krystalloiden der Albuminate), oder in Kugelschalen um einen gemeinsamen Mittelpunkt (in den Sphaerokrystalloiden von Inulin) oder in Cylindermänteln um eine gemeinsame Achse gelagert (in den Cylindrokrystalloiden oder Diskokrystalloiden von Amylodextrin). Die Analogie mit den Krystallen besteht darin, dass die Micelle in der nämlichen Schicht gleichartig gerichtet sind und dass die gleichlaufenden Schichten in ihrer Orientirung mit einander übereinstimmen."

Nägeli erörtert dann den Zerfall der Micellen in kleinere Partikeln und zwar an Stärke und Dextrin, das nach seiner Auffassung

---

[1]) Obgleich diese Bemerkung Nägelis nicht unzutreffend ist, halte ich doch seinen Vorschlag für unzweckmässig. Denn wenn auch das Wort Krystallogen zur Bezeichnung des Grahamschen Begriffes besser geeignet ist als das Wort Krystalloid, so hat doch Graham eine genügend scharfe Definition des Begriffes, den er mit Krystalloid verbindet, gegeben und damit den Begriff unter einem wenn auch etymologisch nicht ganz zutreffenden Namen eingeführt; er ist denn auch allgemein gebräuchlich geworden, und der neue Begriff „Krystalloid" ist daher geeignet, Verwirrung herbeizuführen.

eine Micellarlösung darstellt. Erst die Zuckerlösung ist eine Molekularlösung. Er unterscheidet verschiedene Arten von Micellverbänden (S. 126—127):

„Die Micelle vereinigen sich aus einer Micellarlösung auf zwei verschiedene Arten zu Verbänden, entweder in regelmässiger Art, wobei sie nach den nämlichen Regeln zu einem Krystalloid zusammentreten, wie die Moleküle oder Pleone zu einem Krystall (die drei Normen, nach denen dies geschieht, habe ich im Text angegeben), — oder in unregelmässiger Weise, indem sie sich beliebig, bald mehr baumartig, bald mehr netzartig, an einander hängen. Diese unregelmässigen Verbände sind entweder getrennt in der opalisirenden Flüssigkeit, oder sie hängen alle zusammen und bilden eine stehende Gallerte. — Gemeinsam ist allen Micellverbänden, dass die einzelnen Micelle an der ganzen Oberfläche mit Wasser umgeben sind, und dass der Zusammenhang nur durch grössere Annäherung der Micelle, somit durch Verminderung der trennenden Wasserschicht an bestimmten Stellen zu Stande kommt.

Dass die Micelle aus einer Lösung bald zu regelmässigen, bald zu unregelmässigen Verbänden sich zusammen ordnen, erklärt sich leicht aus ihrer verschiedenen Gestalt und Grösse. Nur wenn die Micelle annähernd gleich gross und gleich gestaltet sind, können sie sich, ähnlich wie Moleküle oder Pleone, zu regelmässigen krystallähnlichen Körpern vereinigen. Da jedoch die Micelle nie die vollkommene Gleichheit der Moleküle und Pleone erreichen, so bleiben auch die Krystalloide immer etwas hinter der strengen geometrischen Regelmässigkeit der Krystalle zurück[1]). In den künstlich erhaltenen Micellarlösungen scheinen die Micelle, wie dies übrigens begreiflich ist, meistens von ungleicher Grösse und Gestalt zu sein und daraus zum Teil die Schwierigkeit erklärt zu werden, mit der sich Krystalloide aus denselben gewinnen lassen.

Die organisirten Körper bestehen ebenfalls bald aus regelmässigen, bald aus unregelmässigen Micellverbänden. Hier sind aber bezüglich des Zustandekommens andere Gesichtspunkte massgebend, da die Verbände nicht durch Zusammentreten ursprünglich getrennter Micelle aus einer Lösung, sondern durch Zwischenlagerung neuer Micelle zwischen die schon vorhandenen sich bilden. In dem organisirten Körper besteht der regelmässige Bau in einer gleichartigen Orientirung der Micelle, welche sich durch die doppelbrechenden Eigenschaften kundgiebt, und welche jedenfalls auch eine gewisse regelmässige schichtenweise Anordnung voraussetzt, aber eine grosse Mannigfaltigkeit in Form und Grösse der Micelle gestattet. Daher ist es denn eine gewöhnliche Erscheinung, dass die Micelle einer ganz regelmässig gebauten organisirten Substanz (Stärkekorn, Zellmembran), nachdem sie sich getrennt haben und in Micellarlösung gegangen sind, nicht mehr oder nur in sehr beschränktem Masse zu regelmässigen Formen (Krystalloiden) sich vereinigen".

Studien über den Austritt von Eiweiss aus der Hefezelle während der Gährung (und auch andere Erscheinungen) führen Nägeli dann zu dem Schlusse, dass die Poren pflanzlicher Membranen gross genug sind, um Micellen durchtreten zu lassen, dass aber der Durchtritt genügend grosser Micellverbände verhindert wird.

Wie man sieht, handelt es sich bei Nägelis Theorie um relativ einfache räumliche Vorstellungen, die unmittelbar aus der Molekular-

[1]) Sitzungsber. der kgl. bayer. Akad. d. Wiss. vom 11. Juli 1862.

theorie unter Berücksichtigung der älteren Theorie der Kristallstrukturen sich ergeben. Der Grund, warum Nägelis Theorie seinerzeit und in den folgenden 40 Jahren von der Mehrzahl der Forscher abgelehnt wurde, ist darin gelegen, dass man ihre Grundlagen für allzu hypothetisch ansah, vielleicht auch darin, dass die weiteren logischen Konsequenzen zu einer allzu unbequemen Mannigfaltigkeit und zu einer Reihe von Problemen führen, deren Lösung den Mitteln der früheren Forschung unzugänglich war.

II. Die Emulsoide.

Man suchte früher nach einer einfacheren molekularhypothesenfreien Erklärung der wichtigsten Erscheinungen, die bei den organischen Kolloiden anzutreffen sind, und eine solche ergibt sich schon bei der Betrachtung des Auflösungsvorgangs. Legt man Gummi arabicum oder Gelatine in warmes Wasser, so sieht man sie aufquellen, sich mehr und mehr dem flüssigen Zustande nähern und schliesslich als flüssige mit dem Wasser mischbare Schicht den Boden bedecken. Mischt man das Ganze, so erhält man eine homogen erscheinende Lösung, die aber doch als kolloid noch mancherlei Anzeichen einer räumlichen Diskontinuität aufweist. Die kolloide Lösung ist also in der Tat durch Mischung zweier (oder mehrerer flüssiger) Schichten von ungleicher Beschaffenheit entstanden, und es ist naheliegend, die räumliche Diskontinuität der Mischung als von kleinen ultramikroskopischen Tröpfchen herrührend anzusehen, ähnlich wie man die Trübung der Lösungen im kritischen Gebiet auf das Vorhandensein solcher Gebilde zurückführen kann.

Dieser Gedanke lag um so näher, als nach Konowalow die osmotische Trennungsarbeit bei den kritischen Gemischen ebenso wie bei den kolloiden Lösungen verhältnismässig geringfügig ist, und zwischen beiden Systemen eine gewisse Ähnlichkeit besteht, auf die insbesondere Wo. Ostwald aufmerksam gemacht hat.

Die Gallertbildung wurde auf Scheidung zweier Flüssigkeiten zurückgeführt (Quincke, Bütschli, Hardy), die im Moment der Entstehung der Gallerte zu Schaumkammern, Waben und dergleichen zusammentreten. Durch Bütschlis umfangreiche Untersuchungen erhielt diese Auffassung eine für viele bestechende Bestätigung.

So ähnlich, aber auf noch viel umfangreicherer Grundlage bildete sich allmählich dann der Begriff „Emulsionskolloide“, „Tröpfchenkolloide“ heraus, latent im Bewusstsein, lange bevor das geeignete Wort zu seiner Bezeichnung gefunden worden war.

Es soll hier nicht die Frage aufgeworfen werden, ob und inwiefern die noch häufig als Emulsoide bezeichneten lyophilen Kolloide dem Begriff „Tröpfchenkolloide“ wirklich entsprechen; das hiesse der exakten Forschung vorgreifen, die darüber eine Entscheidung im Einzelnen treffen soll. Dass ein intellektuelles Bedürfnis nach einer Darstellung auf dieser einfachen und anschaulichen Grundlage vorlag und noch vorliegt, beweisen die Erfolge der Bücher Wo. Ostwalds.

Was ich als tiefgreifenden, die Kolloidchemie schädigenden Nachteil empfinde, ist, dass auf dem Gebiete der organischen Kolloide nicht weniger als drei Vorstellungen nebeneinander bestehen, die von ihren Vertretern verallgemeinernd energisch festgehalten werden, während es sich hier um Fragen handelt, die von Fall zu Fall verschieden beurteilt werden müssen.

Nun stehen wir auf dem Boden der Molekulartheorie, die gegenwärtig ihres hypothetischen Charakters entkleidet ist. Die reale Existenz der Moleküle kann nicht mehr geleugnet werden, und die Vertreter aller Richtungen müssen sich mit ihr abfinden, ob sie wollen oder nicht.

Wir wollen also annehmen, dass in einem bestimmten Hydrosol ultramikroskopische Tröpfchen als wesentlicher Bestandteil nachgewiesen wären, und untersuchen, was darunter eigentlich zu verstehen ist. Nur im Falle die zerteilte Substanz selbst flüssig ist, und kein Lösungsvermögen für das Dispersionsmittel besitzt, werden die Ultramikronen fast nur aus den Molekülen der dispersen Phase bestehen und daher Primärteilchen sein können. (Die Emulsoide Wiegners [Öltröpfchen], kolloides *Hg* usw.) Ist das Medium *A* in der zerteilten Flüssigkeit *B* löslich, so treten zu den Molekülen der letzteren diejenigen des Mediums und man erhält disperse Systeme, die um so mehr den Lösungen im kritischen Gebiete ähnlich sind, je grösser bei der gegebenen Temperatur die Löslichkeit ist. Unter geeigneten Umständen bilden sich „homogene“ Mischungen d. h. molekulare Zerteilungen.

Bei den kolloiden Lösungen handelt es sich in der Regel um Zerteilungen von ursprünglich festen Körpern. Hier ergibt sich ohne weiteres, dass submikroskopische Tröpfchen, wenn sie sich überhaupt bilden, keine Primärteilchen sein können, sie müssen vielmehr reichlich Moleküle des Mediums enthalten, weil erst der Eintritt dieser Moleküle in die Submikronen der zerteilten festen Substanz den Molekülen oder Molekularaggregaten der letzten diejenige Beweglichkeit gegeneinander erteilen kann, die für tropfbare Flüssigkeiten charakteristisch ist. Wir

werden also solche Tröpfchen als Sekundärteilchen betrachten müssen, die reichlich Dispersionsmittel einschliessen[1]).

Auch andere, kompliziertere Verhältnisse können eintreten, deren nähere Betrachtung aber zu weit führen würde und nicht notwendig erscheint, weil ich die Überzeugung habe, dass andere Vorstellungen über das Wesen der lyophilen Kolloide, auf die wir gleich zurückkommen, nutzbringender sind.

Wir wollen uns die Frage vorlegen, inwieweit die Nägelische Theorie bei Betrachtungen über die Natur der Kolloide mit herangezogen werden darf; ob sie wohl genügend gestützt ist, um die Berücksichtigung bei kolloidchemischen Untersuchungen wünschenswert oder erforderlich zu machen.

III. Sind Nägelis Grundannahmen zulässig?

In dieser Beziehung kann recht erfreuliches mitgeteilt werden: gerade die letzte Zeit hat Tatsachen gefördert, die als wesentliche Stützen der Nägelischen Voraussagen angesehen werden können.

Erste Frage.

Kann die Natur der in den kolloiden Lösungen vorhandenen Einzelteilchen auch kristallin sein, wie Nägeli angenommen hat?

Die ultramikroskopische Untersuchung der kolloiden Metalle gemeinsam mit den optischen über Dichroismus der mit Gold und Silber gefärbten Gelatinehäutchen[2]) hat es im höchsten Grade wahrscheinlich gemacht, dass derartige Partikel, die genau dem Nägelischen Begriff Micell entsprechen, in Hydrosolen als wesentlicher Bestandteil neben Wasser vorhanden sein können; die Röntgenaufnahmen des kolloiden Goldes und Silbers von Scherrer[3]) haben diese Überzeugung zur Gewissheit gesteigert und gleichzeitig dargetan, dass das Raumgitter — auch feinstzerteilten — Goldes dasselbe ist wie des massiven Goldkristalls.

Die Annahme, dass kristalline ultramikroskopische Partikel als wesentlicher Bestandteil in kolloiden Lösungen existieren, ist also zur Evidenz erwiesen.

---

[1]) Die für die vorliegende Betrachtung unwesentliche Annahme, dass die Oberflächenspannung sehr kleine Teilchen fester Körper zur Kugelgestalt abrundet, kann hier ausser Betracht gelassen werden, eine solche Kugel würde noch immer kein Flüssigkeitströpfchen sein.

[2]) Ambronn und Zsigmondy, Ber. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. **51**. M.-phys. Kl. 13—15 (1899).

[3]) Scherrers Beitrag zu Zsigmondys Kolloidchemie, III. Aufl. S. 402—407.

Hier höre ich den Einwand: das hat niemand bestritten! Darin besteht ja ein wesentlicher Unterschied zwischen Metallkolloiden und den Emulsoiden, dass die ersten Suspensoide mit festen, die anderen Emulsoide mit flüssigen Teilchen sind. Die Metallkolloide sind höchst unbeständig, sie lassen sich nicht konzentrieren, ohne sehr bald auszufallen; ihre Trockenrückstände quellen nicht in Wasser, sie koagulieren leicht bei Zusatz von Elektrolyten usw. Der Habitus der Emulsoide ist ein ganz anderer; sie zeichnen sich durch Elektrolytbeständigkeit, Quellbarkeit, überraschende Viskositätsänderungen mit der Temperatur und Konzentration, Erniedrigung der Oberflächenspannung usw. aus.

Hierzu wäre folgendes zu bemerken:

Um die Jahrhundertwende und noch später wurden nicht weniger als vier verschiedene Ansichten über das kolloide Gold geäussert.

1. Es handelt sich um Lösungen von Hydraten des Goldes (ähnlich den Hydraten des Chlors in Chlorwasser).

2. Das Gold ist in diesen Lösungen in gequollenem Zustande enthalten, also wasserhaltig.

3. Das kolloide Gold enthält amorphe Teilchen, wie auch der Niederschlag amorph ist.

4. Die Oberflächenspannung an sehr kleinen Teilchen bewirkt, dass sie sich der Tröpfchengestalt nähern.

Es sind also auch über das kolloide Gold die verschiedensten Auffassungen geäussert worden[1]), die jetzt nicht mehr berücksichtigt zu werden brauchen.

Was schliesslich den „Habitus" anlangt, so scheint er mir für die Beurteilung der vorliegenden Frage nicht wesentlich zu sein. Es genügt ja ein minimaler Zusatz eines sehr wirksamen Schutzkolloids, um den Habitus weitgehendst zu ändern und aus einem elektrolytempfindlichen irresolublen ein sehr elektrolytbeständiges, lyophiles und resolubles Kolloid zu machen.

Diese Tatsachen sind nicht genügend beachtet oder auch vielfach unzutreffend beurteilt worden.

Das schutzkolloidfreie Gold ist, im Gegensatz zu einer weitverbreiteten Meinung, wenn es sorgfältig hergestellt und von gewissen Verunreinigungen frei ist[2]), jahrelang unverändert haltbar. Die elek-

[1]) Hypothesen über das kolloide Gold und den Cassiusschen Purpur, die vom physikalischen wie auch vom chemischen Standpunkte aus dilettantisch erscheinen, bekommt man heute noch zu lesen.

[2]) Zsigmondy, Zeitschr. f. anorg. Chemie **96**, 268—271 (1916).

trische Ladung der Submikronen bedingt eine Abstossungssphäre oder, nach v. Smoluchowski, eine Schutzhülle, welche der Teilchenvereinigung entgegenwirkt[1]). Den Submikronen kommt u. a., ebenso wie den Mikronen, nach Feststellungen von Perrin, The Svedberg und Schülern, eine mittlere kinetische Energie zu, die gleich ist derjenigen der Moleküle bei gleicher Temperatur. Die Goldteilchen in einer reinen kolloiden Goldlösung verhalten sich also, so lange keine Teilchenvereinigung stattfindet, inbezug auf Diffusion, osmotischen Druck usw., wie Moleküle von sehr hohem Molekulargewicht und entsprechend kleiner Geschwindigkeit. Durch Hinzufügen von Elektrolyten werden die Teilchen bekanntlich entladen, dadurch ihrer Schutzsphäre entkleidet, und nunmehr tritt Koagulation ein. Die Wirkung des Elektrolytzusatzes ist eine ganz ähnliche wie die einer plötzlichen sehr starken Temperaturerniedrigung auf einen gesättigten Dampf. Die Kohäsionskräfte überwiegen, und nunmehr tritt in beiden Fällen Kondensation ein[2]).

Was geschieht nun, wenn wir etwas wirksamsten Schutzkolloids hinzufügen? An den Teilchen ändert sich nichts; sie behalten ihre Masse, Kristallgestalt, kinetische Energie[3]), Bewegungsfreiheit usw. Das Schutzkolloid wird aber bekanntlich an der Oberfläche angereichert und damit die Beziehung der Submikronen zueinander so weitgehend geändert, dass nunmehr weder Kochsalzzusatz noch Eindampfen eine irreversible Teilchenvereinigung herbeiführt.

Die Goldlösung ist also in ihrem Habitus einer Eiweisslösung, Farbstofflösung usw. ähnlich geworden, nicht durch Änderung des Aggregatzustandes des Goldes, sondern dadurch, dass die zwischen den entladenen Goldteilchen in der Regel bestehenden Kohäsionskräfte nicht mehr (oder in anderen Fällen nur stark vermindert) zur Wirkung kommen. Es ist bemerkenswert, dass diese Faktoren bis zu den kleinsten bisher beobachteten Teilchengrössen wirksam bleiben.

Also auch in resolublen lyophilen Kolloiden können kristalline Teilchen als wesentliche Bestandteile enthalten sein, und der Habitus

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 603 (1918) und v. Smoluchowski, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 134 (1917).

[2]) Wie mir M. v. Smoluchowski seinerzeit mitteilte, hat er sich für das Problem der Koagulation gerade wegen dieser nahen Beziehungen zur Kondensation besonders interessiert. Seine Theorie der Koagulation hat auch zu einer experimentell prüfbaren Formel für die Verringerung der Teilchenzahl mit der Zeit geführt (Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 129–168 (1917)).

[3]) Vgl. z. B. The Svedberg, Die Existenz der Moleküle. Leipzig 1912.

des betreffenden Kolloids wird im wesentlichen bedingt von den Beziehungen der Teilchen zueinander und zu der umgebenden Flüssigkeit. Auf diese Dinge werde ich noch ausführlich zurückkommen und möchte hier nur darauf hinweisen, dass kristalline Teilchen in Hydrosolen der Oxyde schon mehrfach nachgewiesen sind. Ich verweise auf das kolloide Eisenoxyd[1]) und das Vanadinpentoxyd[2]). Die Röntgenaufnahme wird noch ein überraschendes Material zutage fördern.

Zweite Frage.

Die zweite Frage, auf die wir hier eingehen wollen, betrifft die Natur der Stärkekörner und Zellulosefasern. Bestehen sie wirklich aus kristallinen Partikeln, und sind diese in den betreffenden pflanzlichen Produkten als optisch orientiert anzusehen? Nägeli hatte dies aus der Doppelbrechung gefolgert, die mit derjenigen gewisser anisotroper Kristalle übereinstimmt.

Gegen diese Folgerungen wurde eingewandt, dass parallel gelagerte Streifen und Fäserchen — auch wenn sie amorph sind — gleichfalls Doppelbrechung hervorbringen können („Stäbchendoppelbrechung").

Durch eingehende vorzügliche Untersuchungen von H. Ambronn wurden diese Verhältnisse endgültig aufgeklärt. Ambronn beseitigte die Stäbchendoppelbrechung durch Einbetten in ein Medium von gleichem Brechungsexponenten und fand, dass dann noch eine Eigenbrechung zurückbleibt: bei Zellulose positiv, bei der daraus dargestellten Nitrozellulose negativ[3]). Es handelt sich also bei beiden Substanzen um „Eigendoppelbrechung" optisch orientierter, anisotroper Kriställchen.

Eine glänzende Bestätigung hat Ambronns Ergebnis durch die Röntgenaufnahme erhalten. P. Scherrer[4]) untersuchte die Ramiefaser.

> „Durchstrahlt man ein wirres Bündel von Ramie, in dem die Fasern alle möglichen Lagen haben, so erhält man eine Aufnahme, die deutlich die kristallinische Struktur der Faser erweist: Der Film ist bedeckt mit breiten Maxima. Durchstrahlt man hingegen ein Bündel, in dem alle Fasern parallel liegen (z. B. in der Achse der cylindrischen Kamera), so erhält man eine Aufnahme, wie

[1]) Cotton und Mouton, Les ultramicroscopes etc. Paris 1906.

[2]) Diesselhorst und Freundlich, Physik. Zeitschr. **16**, 419 (1915).

[3]) H. Ambronn, Kolloid. Zeitschr., 3 Mitteilungen, **18**, 90—97, 273—281 (1916); **20**, 173—185 (1917) und Göttinger Nachrichten 1919, Sitz. v. 28. März.

[4]) P. Scherrer, Beitrag zu Zsigmondys Kolloidchemie, III. Aufl. S. 387—409.

Fig. 8, Tafel 7, sie zeigt. Die Interferenzlinien zeigen sich bei solcher Anordnung der Faser durchbrochen. Wir haben keine Aufnahme mit ‚regellos orientierten Teilchen' mehr; denn bei regelloser Orientierung herrscht völlige Symmetrie um den Primärstrahl. Wir finden so das bemerkenswerte Resultat, dass die Einzelkriställchen in der Faser orientiert gelagert sind. Wir bestätigen damit die schönen optischen Untersuchungen von H. Ambronn, welcher fand, dass sich die Doppelbrechung der Ramiefaser zusammensetze aus Stäbchendoppelbrechung und Eigendoppelbrechung."

Eine weitere Bestätigung haben neuerdings Herzog und Jancke[1]) erbracht, indem sie Baumwolle, Holzzellstoff und verschiedene Stärkesorten nach Debye-Scherrer untersuchten und überall Interferenzstreifen nachwiesen, die auf Kriställchen des rhombischen Systems schliessen lassen.

Dritte Frage.

Die dritte Annahme Nägelis, dass bei der kolloiden Auflösung von Zellulose, Nitrozellulose, Stärke usw. ein Zerfall dieser Substanzen in kristalline Einzelteilchen, in Micellen und nicht in Moleküle eintritt, kann nunmehr auch der Prüfung unterworfen werden.

Mehrere Anhaltspunkte darüber finden sich in den Untersuchungen Ambronns; ich will nur einen herausgreifen. Die nitrierte Zellulose löst sich in Alkohol und Äther und das daraus hergestellte elastische Zelloidin zeigt in gedehntem Zustand dieselbe negative Eigendoppelbrechung wie das Ausgangsmaterial. Daraus würde folgen, dass die Micelle bei der Auflösung erhalten bleiben. In der Lösung und der aus ihr entstehenden Gallerte sind sie nicht gleichsinnig orientiert. Die Dehnung ruft Orientierung der Kriställchen hervor: dann erscheint das Gel doppelbrechend.

Man kann aber auch annehmen, dass die Nitrozellulose bei der Auflösung in Einzelmoleküle zerfällt und erst beim Gelatinieren wieder auskristallisiert. Das ist nicht ausgeschlossen; die erste Annahme erscheint mir aber zutreffender. Mehrere Indizien sprechen dafür, so die Ungleichheit der erhaltenen Lösungen (je nach Zusammensetzung der Lösungsmittel) und die beträchtlichen Verschiedenheiten der nach osmotischen Methoden bestimmten „Molekulargewichte".

Ähnliches findet sich wohl auch bei der Auflösung der Zellulose.

---

[1]) Ber. **53**, 2162 (1920).

Herzog und Jancke fanden in Kunstseidefäden (Viskose) Kriställchen, die aber im Gegensatz zu denjenigen der Zellulose nicht orientiert sind[1]).

Wir haben also bei den Lösungen von Stärke, Nitrozellulose usw. wahrscheinlich ganz ähnliche Verhältnisse wie bei geschütztem kolloiden Gold, kristalline Primärteilchen, deren Beziehung zueinander und zum umgebenden Medium ähnlicher Art sind, wie die beim geschützten Golde, und die der irreversiblen Teilchenvereinigung entgegen wirken. Man braucht bei jenen Lösungen gar nicht an die Anwesenheit eines besonderen Schutzkolloids zu denken, obgleich dextrinartige Schutzkolloide beim Auflösen der Zellulose und Stärke leicht entstehen können. Die Annahme, dass die Nitrozellulose oder die Zellulosekriställchen die Fähigkeit besitzen, sich mit einer schwer durchbrechbaren Flüssigkeitshülle zu umgeben, würde allein schon ausreichen, um die lyophile Natur der betreffenden Lösungen zu erklären. Darauf werde ich gelegentlich zurückkommen.

Man muss bedenken, dass wir bei den Micellen den molekularen Dimensionen schon recht nahe sind und dass die „ölige Schicht" Quinckes — falls sie überhaupt existiert — gleichfalls aus Molekülen oder Molekularaggregaten zusammengesetzt ist und daher vom molekulartheoretischen Gesichtspunkte aus erklärt werden muss, dass wir also gar nichts gewinnen, wenn wir die Schutzwirkung auf das Vorhandensein einer öligen Schicht zurückführen.

Auch hier scheint mir die einfachste Annahme die zweckmässigste zu sein: Das Lösungsmittel drängt sich zwischen die Micellaggregate des festen Körpers, deren Zusammenhang lösend. Da dabei beträchtliche Kohäsionskräfte überwunden werden, so muss die Kraft, mit denen die Flüssigkeitsmolekeln an der Oberfläche der Micellen festgehalten werden, eine sehr beträchtliche sein.

Wir kommen so zu der jetzt schon ziemlich allgemein anerkannten Vorstellung der Flüssigkeitshüllen, deren Ausbildung den Quellungs- und Lösungsvorgang begünstigt und die Zusammenlagerung zu grösseren Kristallen erschwert.

Auch hier ergibt sich kein Widerspruch zu Nägelis Vorstellungen. Die wesentlichsten Begriffe Nägelis lassen sich zusammenfassend kurz in folgender Weise definieren:

---

[1]) Da die Röntgenaufnahmen hier aber nicht ganz mit denen des Ausgangsmaterials übereinstimmen, so könnte bei der Auflösung der Viskose ein Abbau oder eine Umordnung im Raumgitter eingetreten sein. Vgl. über Zellulosekristalle auch die Bemerkungen in der Inaug. Dissertation von J. St. Alexandrowicz, Jena 1913.

1. Unter Micell im weiteren Sinne ist ein Molekülkomplex der zerteilten Materie zu verstehen, der vom Dispersionsmittel nicht durchdrungen ist[1]).

2. Micell im engeren Sinne ist ein kristallines, ultramikroskopisches Teilchen der zerteilten Materie.

3. Micellverbände entstehen durch Zusammenlagerung der Micellen zu ultramikroskopischen, in Einzelfällen auch mikroskopischen Gebilden.

4. Je nach Art der Zusammenlagerung bilden die Micellverbände ultramikroskopische oder mikroskopische, mit Dispersionsmittel durchsetzte Teilchen oder auch ultramikroskopische bzw. mikroskopische quellende Kristalle („Kristalloide" Nägelis)[2]).

IV. Notwendige Einschränkungen und Erweiterungen bei Betrachtung der Kolloide im allgemeinen.

Die erwähnten Fortschritte dürfen jedoch nicht eine zu weitgehende Verallgemeinerung mit sich führen. Die Verhältnisse bei den Kolloidlösungen sind viel zu mannigfaltig, als dass eine bestimmte Vorstellung für alle zutreffend wäre. In Gelatine[3]) und mehreren anderen tierischen Stoffen[4]) hat die Röntgenaufnahme noch nicht das Vorhandensein kristalliner Teilchen erwiesen[5]). Die Eiweisslösungen wurden von vielen Forschern als molekular angesehen. Bei Rinderhämoglobin ist diese Auffassung nach den Untersuchungen von Hüfner und Gansser zutreffend. Zu ähnlichen Ergebnissen führen auch die Untersuchungen kolloider Farbstoffe von Biltz.

Nach Paal berechnet sich aus der Siedepunktserhöhung für die Gelatine ein Molekulargewicht, das zwischen 878 und 960 liegt.

Bei Siedehitze könnte die Gelatinelösung also ganz gut in Wasser molekular zerteilt sein; es ist jedenfalls nicht nötig, hier Aggregate

---

[1]) Das deckt sich ungefähr mit dem Begriff: ultramikroskopisches Primärteilchen.

[2]) Auch Gallerten und Pflanzenfasern und dergleichen gehören nach Nägeli zu den Micellverbänden.

[3]) Scherrer, loc. cit. S. 22.

[4]) Herzog und Jancke, loc. cit.

[5]) Es muss übrigens bemerkt werden, dass Kundt gefunden hatte, dass in verdünnten Leim-, Kollodium- und anderen kolloiden Lösungen bei kräftiger Rotation Doppelbrechung auftritt, was H. Ambronn (Das opt. Verhalten des Kirschgummis, Ber. d. d. bot. Ges. VII, 109 [1889]) auf Vorhandensein anisotroper Micellen zurückführt. Diese Frage verdient noch näher untersucht zu werden; betreffs des Kirschgummi ist Ambronns Voraussage von Umlauf (Wied. Ann. XLV, 304 ff. [1892]) bestätigt worden.

von Molekülen einer Substanz kleineren Molekulargewichts (unter 900) anzunehmen. Die chemische Untersuchung der Abbauprodukte der Gelatine spricht eher für ein höheres Molekulargewicht als für ein niedrigeres. Erst bei der Abkühlung entstehen grössere Aggregate[1]), deren nähere Beschaffenheit von verschiedenen Forschern zu ergründen gesucht wird.

Es ist daher bei den kolloiden Lösungen nicht nur möglich, sondern in einzelnen Fällen auch erwiesen, dass die Zerteilung nicht nur bis zu Molekularaggregaten, z. B. bis zu den Micellen Nägelis, sondern auch bis zu einfachen Molekeln fortschreiten kann, mit anderen Worten, dass Kolloide unter Umständen auch sogenannte echte Lösungen von Substanzen hohen Molekulargewichts sein können.

Diese Auffassung ist auch bei gewissen kolloiden Farbstofflösungen, wo neben molekularer Zerteilung noch elektrolytische Dissoziation auftritt, mehrfach bestätigt worden.

Einige wichtige allgemeine Eigenschaften einer kolloiden Lösung, wie osmotischer Druck, Diffusionsvermögen, Siedepunktserhöhung u. a., werden von Grössen bestimmt, die ganz unabhängig sind von der Natur der zerteilten Substanz und unabhängig von der Art der Teilchen, es mögen Moleküle oder kleine Kriställchen usw. sein.

So ist der Diffusionskoeffizient nach Einsteins Formel abhängig vom Teilchenradius und der Zähigkeit des Mediums, das Sedimentationsgleichgewicht nach Perrin abhängig von dem Teilchenvolum und der Dichtedifferenz zwischen Teilchen und Medium usw.

Die kinetische Theorie der Brownschen Bewegung, der Diffusion usw. macht bekanntlich gar keinen Unterschied zwischen Molekülen und ultramikroskopischen Teilchen und die Frage, ob in einem gegebenen System eine molekulare Zerteilung vorliegt, kann erst im Zusammenhang mit chemischen Überlegungen entschieden werden. So haben Hüfner und Gansser das Molekulargewicht des Rinderhämoglobins berechnet unter der Annahme, dass ein Molekül Hämoglobin nur 1 Atom *Fe* enthält; sie kommen zu einem Molekulargewicht von 16666; die osmotischen Bestimmungen des Molekulargewichts führten zu einem Mittelwert 16321 aus 10 Einzelwerten. Diese Übereinstimmung spricht in hohem Masse dafür, dass die in der untersuchten

[1]) W. Biltz berechnete z. B. aus osmotischen Messungen bei 20° C. die „Molekulargewichte" von verschiedenen Gelatinesorten und fand Werte, die zwischen 5000 und 30000 lagen. Dass bei der Abkühlung von heissen Gelatinelösungen Aggregation eintritt, ergibt sich nicht nur aus der Gallertbildung, sondern auch aus der Ultramikroskopie verdünnter Lösungen.

Lösung enthaltenen Teilchen tatsächlich die Moleküle des Hämoglobins sind.

Da es aber keinesfalls immer leicht ist, die Entscheidung zu treffen, ob in einem gerade vorliegenden Falle massiv erfüllte Teilchen im Sinne von Nägeli oder grössere Moleküle im Sinne der Chemie (die kleinsten untereinander gleichen noch existenzfähigen Teilchen eines bestimmten Stoffes) vorliegen, Beispiele für das Vorhandensein beider Zerteilungsarten aber bekannt sind, so liegt ein Bedürfnis vor, diese verschiedenen Arten von Teilchen unter einem Namen zusammenzufassen. Das bereits eingeführte Wort „Primärteilchen" dürfte dafür geeignet sein.

Wir werden also unter einem Primärteilchen ein Teilchen verstehen, das ebensowenig wie ein echter Kristall oder ein Molekül von den Molekülen des Lösungsmittels durchdrungen wird, und zweckmässig zu den Primärteilchen auch isotrope Ultramikronen zählen, falls sie „massiv erfüllt" sind, d. h. vom Dispersionsmittel nicht durchdrungen werden. Solche Teilchen können auch flüssig sein, wie die des kolloiden Quecksilbers[1]).

Es könnte zunächst befremdlich erscheinen, dass zwei so verschiedene Begriffe wie ein Molekül und ein amikroskopisches Kriställchen mit einem Wort zusammengefasst werden. Aber die grossen Unterschiede bestehen mehr in unserer Vorstellung als tatsächlich. Wir müssen daran denken, dass wir sehr kleine kristalline oder amorphe Molekularaggregate mit sehr grossen Molekülen, die nicht mehr Pergamentmembranen durchdringen und sich bei Anwendung geeigneter Ultrafilter abfiltrieren lassen, vergleichen, und dass zwischen ihnen kaum merkliche Unterschiede bestehen; die Eigenschaften, die man gewöhnlich den Molekeln zuschreibt, leichtes Diffusions- und Durchdringungsvermögen, hoher osmotischer Druck etc., treten auffällig erst bei sehr viel kleineren Massenteilchen und höheren molaren Konzentrationen, als wir sie bei den Kolloiden in der Regel antreffen, auf.

Der Begriff Primärteilchen ergibt sich auch schon von selbst als logische Konsequenz aus der Vorstellung der fortgesetzten Zerteilung eines Stoffes, der kein Lösungsvermögen für das Dispersionsmittel besitzt. Der betreffende Stoff kann fest, kristallisiert, amorph oder flüssig

---

[1]) Von dem möglichen wechselseitigen Austausch an der Oberfläche des Dispersionsmittels und der zerteilten Materie der Teilchen wird hier bewusst abgesehen, da wir darüber noch zu wenig Erfahrung haben.

sein. Bei seiner Zerteilung werden immer Primärteilchen auftreten (in Grenzfällen frei bewegliche Molekeln).

Die Behauptung, eine kolloide Lösung enthält Primärteilchen[1], wird viel weniger Widerspruch herausfordern, als die Annahme Nägelis, denn man kann sich unter Primärteilchen grosse Molekeln, Micellen oder isotrope, sogar flüssige Teilchen vorstellen, und die Entscheidung über die Art der Teilchen im Einzelfalle bleibt der exakten Forschung vorbehalten.

Wir erhalten aber eine wohldefinierte Grundlage der Strukturlehre, eine, unseren Kenntnissen entsprechende und anschauliche Vorstellung über die Art der Bausteine, aus welchen sich die mannigfachen Gebilde aufbauen können, die als Produkte der Zustandsänderungen kolloidaler Lösungen auftreten, wenn auch die Vorstellung nicht ganz so bestimmt ist, wie bei Nägeli. Derartige Elemente ihres Lehrgebäudes benötigt aber die Kolloidchemie ebenso dringend wie die Experimentalchemie die Atome, wenn auch sonst ein Vergleich zwischen Atomen und Primärteilchen nicht fruchtbringend sein dürfte.

Die Annahme der Primärteilchen ist etwas mehr als eine blosse Arbeitshypothese. Von der Grösse der Primärteilchen hängen viele Reaktionen der Kolloide ab — sowohl rein chemische wie kolloidchemische. Grössere Primärteilchen aus Gold werden von Cl_2 oder KCN viel langsamer gelöst als kleinere; grössere Primärteilchen werden leichter gefällt als kleinere[2]. Die Verschiedenheiten in den Reaktionen der *a*- und *b*-Zinnsäure führt W. Mecklenburg zurück auf die verschiedene Grösse der Primärteilchen. Bei Bestimmung der Goldzahlen sind sehr interessante Verschiedenheiten der Schutzwirkung festgestellt worden, je nach der Teilchengrösse des verwendeten kolloiden Goldes[3].

Die grosse Mannigfaltigkeit der Zustandsänderungen wird dem Verständnis näher gebracht durch Betrachtung der Art der Zusammenlagerung der Primärteilchen zu flüssigkeitserfüllten Sekundärteilchen. Diese Art der Betrachtung ermöglicht ein tieferes Verständnis für Erscheinungen, die sich aus dem noch ziemlich unbestimmten Begriff: Änderung des Dispersitätsgrades allein nicht erklären lassen.

Zunächst erkennt man sofort, dass eine Verminderung des Di-

[1] Ev. deren Zusammenlagerungsprodukte: Sekundärteilchen.

[2] Erwiesen von Sven Odén bei kolloidem Schwefel, von W. Mecklenburg bei Zinnsäure; grössere Goldteilchen werden leichter mit Benzol ausgeschüttelt als kleinere (Zsigmondy).

[3] Die Versuchsresultate werden später mitgeteilt werden.

spersitätsgrades in zweierlei Art eintreten kann: Einmal durch Heranwachsen von Primärteilchen, sei es durch gewöhnliche oder durch Sammelkristallisation[1]), sei es durch Verschmelzung von Tröpfchen zu grösseren (Quecksilber, Öl u. dgl.). Diese Art der Zustandsänderung wird zu einer wirksamen Verkleinerung der Oberfläche führen.

Durch die zweite Art der Teilchenvergröberung wird die Gesamtoberfläche nur in dem Masse verringert, als die Einzelteilchen dabei zur Berührung kommen. Die Dispersitätsverminderung kann in diesem Falle erfolgen durch Zusammentritt der Primärteilchen zu flockenartigen, dichteren oder lockeren, im Grenzfall sogar (infolge der freien Beweglichkeit der Primärteilchen) noch flüssigen Sekundärteilchen. Hier können die Grundvorstellungen Nägelis über Micellverbände nutzbringend angewandt werden.

Eine dem Fernerstehenden wohl noch nicht genügend bekannte, ungeheuere Mannigfaltigkeit wird dem Verständnis nähergerückt, und ich muss gestehen, dass diese Vorstellungen mir stets behülflich waren, die überreiche Fülle von Erscheinungen, die selbst bei ganz einfachen Kolloiden, z. B. dem Golde, uns entgegentreten, einigermassen zu entwirren. Nach meiner festen Überzeugung kann nur auf dieser Grundlage eine brauchbare Strukturlehre der Kolloide geschaffen werden.

Eine Anzahl von Nutzanwendungen findet man in meinem Buche Kolloidchemie z. B. in den Abschnitten über Gel- und Solbildung, dann in den Kapiteln über einzelne Kolloide, z. B. über kolloides Gold, Silber, Kieselsäure, Zinnsäure etc. Es möge mir gestattet sein, hier nur einiges aus dem allgemeinen Teil zu wiederholen[2]), viel ausführlicher soll dieser Gegenstand an anderer Stelle behandelt werden.

„Gleichfalls vom Abstand der Primärteilchen innerhalb der Sekundärteilchen abhängig ist die Farbenänderung bei der Aggregation. Je inniger die Teilchen stark gefärbter Hydrosole vereinigt sind, um so auffälliger wird der Farbenumschlag (vgl. kolloides Gold). Bei vielen intensiv gefärbten Lösungen bleibt der Farbenumschlag bei der Koagulation ganz aus, und man beobachtet in solchen Fällen starken Wasserreichtum der Flocken (Berlinerblau, Ferrocyankupfer, Kongorot durch Kochsalz gefällt u. a. m.) Ebenso kann bei kolloiden Metallen die Farbenänderung verhindert werden, wenn man Schutzkolloide zusetzt und damit eine zu grosse Annäherung der Primärteilchen verhindert, z. B. beim Cassius schen Purpur. Dann bleibt der Farbenumschlag aus, und man erhält bei der Koagulation durchsichtige, gallertige Flocken der gleichen Farbe, wie sie die Metallösung aufweist.

[1]) Kolloides Silber gibt z. B. leicht grosse mikroskopische Kristalle: Carey Lea, v. Weimarn, Zsigmondy.

[2]) Zsigmondy, Kolloidchemie, III. Aufl., 12. Kap., S. 18.

Auch bei Gegenwart von Schutzkolloid können noch Farbenumschläge eintreten, wenn die Metallteilchen bei der Koagulation einander genügend nahetreten. Man kann dann durch Zusatz von energischeren Koagulationsmitteln noch weitere Farbenänderungen erzielen; derartiges habe ich bei Koagulation von Leas kolloidem Silber durch Alkohol und geeignete Salze beobachtet. Höchstwahrscheinlich ist hier nicht die Vereinigung von Sekundärteilchen zu grösseren Flöckchen, sondern die Verringerung der Abstände innerhalb der Sekundärteilchen als Ursache der Farbenänderung anzusehen (vgl. auch kolloide Gold und Silber, Farbänderungen).

Kolloide mit grossen Flüssigkeitseinschlüssen der Sekundärteilchen werden häufig als lyophile Kolloide bezeichnet, die anderen mit intensiverer Aggregation der Sekundärteilchen als lyophobe[1]).

Selbst das Verhalten gegen chemische Reagenzien kann weitgehend durch den Abstand der Primärteilchen innerhalb der Sekundärteilchen beeinflusst werden. Auffällige Beispiele bietet das Gel der Zinnsäure, das, aus Zinntetrachlorid durch Hydrolyse frisch bereitet, sehr grosse Flüssigkeitsmengen einschliesst, und darum gallertig durchscheinend und leicht peptisierbar ist. Einfaches Absaugen auf dem Filter ohne Eintrocknen genügt, um die Peptisierbarkeit gegenüber stark verdünnter Kalilauge geradezu zu vernichten; viel grössere Konzentrationen von Alkali sind dann erforderlich, um ein Hydrosol herzustellen."

Ich möchte noch besonders hervorheben, dass Werner Mecklenburg, der zuerst die Bezeichnungen Primär- und Sekundärteilchen gebraucht hat, ziemlich selbständig und jedenfalls von anderen Gesichtspunkten aus zu den hier in Betracht stehenden Begriffen gekommen ist.

Ausgehend von der bekannten Tatsache, dass nicht nur die gewöhnliche und die Metazinnsäure (*a*- und *b*-Zinnsäure), sondern eine Reihe von Übergängen zwischen beiden mit zwischenliegenden Reaktionen existieren, kam Mecklenburg auf den Gedanken, dass die Teilchengrösse der Zinnsäureultramikronen für deren Reaktionen bestimmend sei. Zur Prüfung dieser Hypothese stellte er fünf verschiedene Zinnsäuren durch Eingiessen von Stannisulfatlösung (in konzentrierter Schwefelsäure) im Wasser von verschiedenen Temperaturen (0°, 25°, 50°, 75°, 100°) her; von vornherein war zu erwarten, dass bei der Hydrolyse in heissem Wasser grössere Zinnsäureteilchen entstehen würden, wie bei der Hydrolyse in kaltem Wasser. In der Tat konnte Mecklenburg diese Vermutung durch eingehendes Studium des Verhaltens der gewonnenen Zinnsäuren bestätigen.

Die 100°-Säure zeigte z. B. ein viel geringeres Adsorptionsvermögen als die 0°-Säure (entsprechend ihrer kleineren Gesamtoberfläche), sie war gegen den Angriff von Reagentien bedeutend widerstandsfähiger als die letzte etc.

---

[1]) Auch als Emulsoide und Suspensoide sind derartige Kolloide unterschieden worden.

Das Studium der erwähnten Präparate führte Mecklenburg auch zu dem Satze, dass eine Zinnsäure umsomehr die Eigenschaften einer *b*-Säure hat, je grösser ihre Primärteilchen sind, und umsomehr die einer *a*-Säure, je kleiner die Primärteilchen ausfallen.

Dem Einwande, dass ja bei jeder Fällungsreaktion die verschiedensten Teilchengrössen sowohl aus der *a*- wie aus der *b*-Zinnsäure gebildet werden, dass die Teilchengrösse also nicht massgebend für die Reaktionen sein könne, begegnete Mecklenburg schon in einer füheren Arbeit[1]), in der auch eine Erklärung dafür gegeben wurde, dass die beiden Zinnsäuren bei der Fällung und Wiederauflösung ihre Individualität bewahren durch folgende Erwägung: Die Fällung der Kolloidlösungen erfolgt allerdings immer unter Zusammentritt zu grösseren Komplexen[2]), aber diese grösseren Komplexe bilden nicht einheitliche, homogene Massen, sondern die einzelnen Kolloidteilchen[3]), aus denen sie bestehen, können ihre Individualität bewahren.

Hier sind zum ersten Male die Begriffe Primär- und Sekundärteilchen in die Chemie der Zinnsäure eingeführt, und man erkennt deutlich, wie die Forschung auf den verschiedensten Gebieten immer wieder zu den Begriffen Micell (in seiner ursprünglichen allgemeinen Bedeutung als Primärteilchen) und Micellverband, hier Sekundärteilchen, hinführen. Dass die Primärteilchen einer Zinnsäure auch kristallinisch sein können, hat P. Scherrer durch Röntgenaufnahmen eines von G. Varga zur Verfügung gestellten peptisierbaren Zinnsäuregels erwiesen[4]).

Ich kann mich daher dem Urteil von Pauli und Matula nicht anschliessen, die in einer Arbeit über das kolloide Eisenoxyd[5]), S. 62, sagen: „Die Ergebnisse unserer direkten, physikalisch-chemischen Analyse des Sols machen den Begriff Mizelle und Mizellarflüssigkeit für die Konstituenten des Sols überflüssig. Dieser Begriff geht auf die morphologische Betrachtung der Kolloide durch den Botaniker Nägeli zurück, welche mehr oder weniger verhüllt selbst in Arbeiten wirkt, die sich jener Ausdrücke nicht bedienen“[6]).

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **64**, 369 (1909).

[2]) Sekundärteilchen.

[3]) Primärteilchen.

[4]) Scherrers Beitrag zur Kolloidchemie, III. Auflage, S. 407; ferner G. Varga, Kolloidchemische Beihefte, Bd. XI., S. 29 der Abhandlung.

[5]) Kolloid. Zeitschr. **21**, 49—63.

[6]) Wo. Pauli scheint die Vorstellung, dass im Eisenoxydhydrosol eine echte Elektrolytlösung, also die Lösung eines Salzes mit dem Komplexkation

$$x\,Fe(OH)_3 \cdot y\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

Da J. Duclaux[1]) auf Grund seiner eingehenden Studien über das kolloide Eisenoxyd zu ganz anderen Vorstellungen gekommen ist, als Wo. Pauli, die gedeihliche Entwickelung der Kolloidchemie aber vor allem eine Klärung der Grundbegriffe und die Beseitigung von Missverständnissen erforderlich macht, so beabsichtige ich, in einem zweiten Teile auf die wichtigsten Ergebnisse der kolloidchemischen Untersuchungen von elektrolytähnlichen Kolloiden und auf den von Duclaux erweiterten Begriff Micelle noch zurückzukommen.

Schluss.

Es schien mir wichtig, hier auf einige Grundbegriffe der Kolloidchemie einzugehen, die sich auf Grund eingehender experimenteller Forschung allmählich herausgebildet haben. — Es ist nicht uninteressant, festzustellen, dass verschiedene Forscher, deren Augenmerk gerade auf die räumlichen Verhältnisse in den Kolloiden gerichtet war, zu ganz verschiedenen Zeiten immer wieder auf dieselben Begriffe

---

vorliege, bevorzugen zu wollen. Dann wäre die Bezeichnung kolloides Eisenoxyd unzutreffend. Das Pauli'sche Sol *B* wurde durch Dialyse erhalten. Über die Wirkung der fortgesetzten Dialyse äussern sich Pauli und Matula S. 61 wie folgt: „Zusammengehalten mit dem Nachweise der *H*-Ionenneutralität im Sol dürfen wir nach diesem Versuche annehmen, dass bei der Dialyse zunächst ein spurenweises Austreten von *H*- und *Cl*-Ionen aus dem Sol erfolgt. Zugleich werden unter Abspaltung von $FeCl_3$ aus dem Sol und unter hydrolytischer Zerlegung dieses Salzes weitere *H*-Ionen freigemacht. Das zurückbleibende $Fe(OH)_3$ wird an die Solteilchen angelagert, sodass Teilchenwachstum und Abnahme ihrer Ladung unter zunehmender Flockungsempfindlichkeit des Sols erfolgt." Wie man sieht, können die Autoren auch hier die Vorstellung der räumlichen Diskontinuität, die ja in klarster Weise durch die Micellarhypothese zum Ausdruck gebracht wird, nicht entbehren. Ist das durch Anlagerung von „$Fe(OH)_3$" sich vergrössernde Solteilchen aber das in Frage stehende Komplexkation? Wir sind in der Chemie daran gewöhnt, von demjenigen Forscher, der die Existenz einer chemischen Verbindung behauptet, auch die Beweise der Existenz, der Einheitlichkeit und eine nähere Charakterisierung der betreffenden Verbindung zu fordern. — Das Komplexkation

$$x\,Fe(OH)_3 \cdot y\,Fe^{\cdots}$$

würde nur dann einem bestimmten Salze entsprechen, wenn man für x und y bestimmte Zahlen einsetzt. Durch Anlagerung von $Fe(OH)_3$ in unbestimmten Mengen an dieses Kation würden doch, wenn man diese Anlagerung als durch chemische Bindung erfolgt auffasst, eine Unzahl schlecht definierter Salze, resp. deren Dissoziationsprodukte entstehen und anstelle der von Pauli gewünschten Vereinfachung würde eine der Chemie höchst unerwünschte Komplikation herbeigeführt werden; abgesehen davon, dass wir die bereits geklärten Verhältnisse durch unklare Vorstellungen ersetzen würden.

[1]) Journ. d. Chim. phys. 7, 405 (1909).

hingeführt wurden; so wurde Nägeli auf den Begriff „Micell“ oder kristallines Primärteilchen hingeführt durch seine Untersuchung über Stärke und Pflanzenfasern; die Ultramikroskopie hat zu demselben Begriffe geleitet auf Grund der Studien über kolloide Metalle und Oxyde[1]) und Farbstoffe[2]), und zu demselben Begriffe führten die magnetooptische Untersuchung des kolloiden Eisenoxyds (Cotton und Mouton) und die optischen Untersuchungen über Doppelbrechung und Dichroismus von H. Ambronn (Zellulose und Nitrozellulose, Pleochroismus gefärbter Fasern und gedehnter metallhaltiger Celatine).

Die Röntgenaufnahmen von verschiedenen Kolloiden nach Debye und Scherrer werden schliesslich die letzten Zweifel bezüglich der realen Existenz auch sehr kleiner ultramikroskopischer Kriställchen beseitigt haben.

Die weitere Entwicklung der Kolloidchemie hat aber auch zu einer Einschränkung des Begriffs Micellarlösung geführt, indem sich herausgestellt hat, dass nicht nur kristalline, sondern auch flüssige Primärteilchen in kolloiden Lösungen enthalten sein können; ebenso kann heute als erwiesen gelten, dass in manchen Kolloidlösungen die Zerteilung bis zu den Einzelmolekülen, die aber Pergamentmembrane nicht mehr zu durchdringen vermögen, fortschreitet.

Es erscheint daher zweckmässig, in Fällen, in welchen über die Natur der in den Hydrosolen vorhandenen „Lösungseinheiten“ noch nicht entschieden ist, zunächst von Primärteilchen zu sprechen, durch deren Zusammenlagerung Sekundärteilchen (oder, wenn sie kristalline sind, Micellverbände im Sinne Nägelis) entstehen.

Die Zusammenfassung von Kolloidmolekeln mit kristallinen und amorphen Teilchen soll aber nur eine vorläufige sein, und es müsste das Bestreben jedes Kolloidforschers sein, die wahre Natur der in den einzelnen Systemen vorhandenen Primärteilchen zu erforschen. Die Kolloidforschung kann erst dann ihre volle Bedeutung für die Lösung biologischer und technischer Probleme erlangen, wenn wir zu einer Klarheit über die in den wichtigsten Solen und Gelen vorliegenden Strukturverhältnisse gelangt sind.

Bezüglich der Methoden, welche geeignet sind, uns diesen Zielen näherzubringen, verweise ich auf die Literatur. Über einige Ergebnisse soll im zweiten Teile der Abhandlung berichtet werden.

---

[1]) Z. B. Vanadinpentoxyd, bei dem man Nädelchen wahrnehmen kann, die nach zwei Richtungen submikroskopisch, nach einer mikroskopisch sind.

[2]) Benzopurpurin zeigt zuweilen dieselbe Erscheinung wie V_2O_5.

Ich möchte nicht abschliessen, ohne auf die schönen Untersuchungen von F. Weigert[1]) hinzuweisen, der zur Erklärung der durch polarisiertes Licht in isotropen Schichten hervorgerufenen Doppelbrechung und dichroitischen Effekte gleichfalls die Begriffe Primär- und Sekundärteilchen heranzieht und gerade auf Grund dieser Vorstellungen zu einer befriedigenden Deutung der erzielten sehr komplizierten Effekte kommt.

[1]) Mitteilungen aus den Verh. d. d. Physik. Ges. **21**, insbesondere aber die Abhandlung V der Zeitschr. f. Physik **2**, 437 (1920).

Göttingen, im Februar 1921.

Theorie des elektrolytischen Ionenzustandes und die Berechnung der elektrolytischen Lösungskonstanten, sowie damit zusammenhängender Grössen aus chemischen Verwandtschaften.

Von

Karl Fredenhagen.

(Eingegangen am 25. 3. 21.)

Theorie des elektrolytischen Ionenzustandes.

Die neuere Forschung hat zu dem Ergebnis geführt, dass die chemischen Atome Systeme elektrischer Ladungen darstellen, und dass darum auch die chemischen Verwandtschaften ihre Ursache letzten Endes in elektrischen Kräften haben müssen. Auf der 25. Tagung der deutschen Bunsengesellschaft sind diese Fragen eingehend erörtert worden, und möchte ich auf die hier gehaltenen ausführlichen Vorträge und die sich anschliessenden Aussprachen verweisen[1]). Bei diesem als feststehend zu betrachtenden Sachverhalt ist es auffallend, dass bei der grossen Mehrzahl der chemischen Vorgänge ihre elektrische Natur in keiner Weise in die Erscheinung tritt. Eine quantitative Umsetzung chemischer Energie in elektrische kennen wir nur in den galvanischen Ketten, und wir wissen, dass die hierbei erfolgenden elektrochemischen Vorgänge an die Mitwirkung eines Leiters zweiter Klasse, d. h. eines elektrolytischen Lösungsmittels gebunden sind. Ohne die Verwendung eines solchen Lösungsmittels sind wir nicht in der Lage, chemische Energie zu einem irgendwie grösseren Betrage in elektrische umzusetzen. Dies führt zu der Folgerung, dass in den elektrolytischen Lösungsmitteln ganz besondere Bedingungen

[1]) S. die Berichte in der Zeitschr. f. Elektrochemie, 1920.

vorliegen, welche die Umsetzung chemischer Energie in elektrische, oder wie wir nach dem Vorhergehenden wohl richtiger sagen können, ihre Äusserung als solche, begünstigen oder überhaupt erst ermöglichen. Ich möchte hierüber die folgenden Vorstellungen entwickeln, welche zugleich eine Theorie des elektrolytischen Ionenzustandes darstellen.

Wir gehen davon aus, dass die chemischen Verwandtschaftskräfte elektrischer Natur seien, und dass der Zusammenhalt der chemischen Atome in einer Verbindung durch elektrische Kräfte verursacht wird. Wir sehen also als erwiesen an, dass die Atome in den Verbindungen in einem elektrischen, d. h. in einem Ionenzustande sind, wie es für den kristallinen Zustand durch die Ergebnisse der Laueschen Entdeckung experimentell festgestellt ist. Demgegenüber steht die Tatsache, dass wir, wenn wir eine chemische Verbindung in der Gasphase im Zerfallszustande beobachten, stets nur neutrale Atome wahrnehmen. Wir müssen also folgern, dass die Atome in den Verbindungen zwar in einem elektrischen Zustande vorhanden sind, dass sie aber sofort in den neutralen Zustand übergehen oder zurückfallen, sobald sie durch irgendwelche Ursachen hinreichend weit voneinander entfernt werden, so dass das zwischen ihnen bestehende Kraftfeld nicht mehr ausreicht, den elektrischen Zustand aufrecht zu erhalten. Wir können uns nun denken, dass zwei aus dem Verbindungszwange zweier verschiedener Moleküle austretende Atome miteinander zusammenstossen und ein neues Verbindungsmolekül bilden, ohne dass sie inzwischen im neutralen Zustande gewesen sind. Im idealen Gasraum wird ein solcher Vorgang äusserst selten sein. Wenn wir aber die Dichte der Verbindung und ihrer Zerfallteile immer mehr vergrössern, wird die Wahrscheinlichkeit solcher begünstigter Zusammenstösse häufiger werden, und es fragt sich, ob sie nicht bei sehr grosser Dichte, d. h. im flüssigen Aggregatzustand schliesslich die Regel bilden können. Besonders nachdem Debye[1]) gezeigt hat, dass sich die van der Waalsschen Kohäsionskräfte auf elektrische Anziehungskräfte zwischen den Molekülen zurückführen lassen, halte ich die eben angedeutete, von mir schon früher[2]) ausgesprochene Möglichkeit für sehr wahrscheinlich, zumal wir dann mit elektrischen Kraftfeldern zwischen den Molekülen zu rechnen haben. Es ist nicht meine Absicht, hier einen Versuch zu einer mathematischen Behandlung des hier dar-

[1]) Phys. Zeitschr. **21**, 178 (1920).
[2]) Ann. d. Physik IV, **17**, 285 und 332 (1905).

gelegten Gedankenganges zu machen, sondern ich möchte nur darlegen, dass man auf diese Weise nicht nur rein qualitativ zu einer lückenlosen Erklärung des elektrischen Verhaltens der elektrolytischen Lösungsmittel, sondern — und hierin liegt das Hauptgewicht dieser Arbeit — auch zu einer Reihe von neuen und sehr bemerkenswerten elektrochemischen Ergebnissen gelangt.

Der elektrolytische Ionenzustand der Spaltungsteile des reinen Lösungsmittels.

Wir denken uns ein Lösungsmittel (KA), das nach der Gleichung $(KA) = K + A$ aus den beiden einwertigen Elementen K und A zusammengesetzt ist. In der Verbindung seien die einzelnen Atome in einem elektrischen, d. h. in einem Ionenzustande, wobei K positive und A negative Ladung habe. Über die Art des Ionenzustandes wollen wir keine näheren Annahmen machen, ausser der einen, dass er dem Wertigkeitszustande der Elemente in irgendeiner Weise entsprechen muss. Wir wollen annehmen, dass wir den Aggregatzustand der Verbindung vom idealen Gaszustande mit sehr geringer Dichte bis zum flüssigen Zustande mit grosser Dichte und grossen van der Waalschen molekularen Anziehungskräften kontinuierlich verändern können.

Die Zahl der bevorzugten Zusammenstösse, in denen zwei aus dem elektrischen Bindungszustande zweier verschiedener Verbindungsmoleküle austretende Atome sich zu einem neuen Molekül vereinigen, ohne inzwischen in den neutralen Zustand überzugehen, wird alsdann kontinuierlich zunehmen. Während sich im idealen Gaszustand praktisch alle Spaltungsteile im neutralen Zustande befinden, können wir annehmen, dass in einem idealen Flüssigkeitszustande schliesslich ein Zustand erreicht wird, in dem überhaupt keine Spaltungsteile mehr im neutralen Zustande vorhanden sind, weil sie aus dem elektrischen Bindungszustande des einen Moleküls in den eines andern Moleküls übergehen, ohne ihren elektrischen Zustand inzwischen zu verlieren. Ich habe diesen idealen Flüssigkeitszustand früher dahin charakterisiert, dass in ihm eine binär-äquivalente Koppelung, oder wie wir auch sagen können, eine Ionenkoppelung der binären Zerfallsteile der Verbindung vorliegt. Der Zerfallsgrad einer Verbindung hängt nach dem Massenwirkungsgesetz von ihrer Konzentration und dem Werte der Verwandtschaftskonstanten k_0 ab, welche eine Funktion der Temperatur ist. Sobald die Verbindung im flüssigen Zustande vorliegt, ver-

liert der Begriff der Konzentration seine Bedeutung. Wir sprechen dann von der aktiven Menge des Lösungsmittels und setzen diese dem Dampfdruck proportional. Betreffs der Zerfallsteile des Lösungsmittels können wir jedoch, wie die Erfahrung zeigt, auch in der flüssigen Phase von Konzentrationen sprechen. Wir wollen die Konzentrationen in der Gasphase mit c, die in der Flüssigkeitsphase mit C bezeichnen, wobei $C(KA)$ die aktive Menge des Lösungsmittels bedeutet. Die Massenwirkungskonstante in der Gasphase sei k_0, die in der Flüssigkeitsphase k_0'. Oberhalb und bis zur kritischen Temperatur haben wir nur eine Gasphase, und wir können annehmen, dass in ihr in merklichem Betrage nur ein Zerfall in neutrale Atome vorhanden ist, so dass wir die Gleichung haben:

$$c(K) \cdot c(A) \cdot k_0 = c(KA).$$

Sobald wir mit der Temperatur etwas unter die kritische herabgehen, scheidet sich das System in zwei Phasen. Wenn wir den Zerfallszustand der flüssigen Phase in der Nähe dieser Temperatur betrachten, werden ähnliche Verhältnisse wie in der koexistierenden Gasphase vorliegen. Wir werden einen Zerfall des Lösungsmittels vorfinden, bei dem die Zerfallsteile überwiegend in den neutralen Zustand zurückkehren, weil die binär-äquivalent-koppelnde Kraft des Lösungsmittels gemäss den noch relativ kleinen van der Waalschen Kräften nur gering ist. Je weiter wir uns von dem kritischen Zustande entfernen, und je mehr die van der Waalsche Kräfte wachsen, je mehr wird nach unserer oben dargelegten Auffassung eine Ionenkoppelung der Zerfallteile stattfinden, d. h. ein zunehmend grösserer Teil derselben wird nicht mehr in den neutralen Zustand zurückkehren, sondern im elektrischen verbleiben, und als elektrolytische Ionen in die Erscheinung treten. Wir haben also von der kritischen Temperatur abwärts in der Flüssigkeitsphase in sich kontinuierlich ändernder Weise nebeneinander eine gewöhnliche, d. h. neutrale und eine elektrolytische, d. h. Ionendissoziation.

Das Massenwirkungsgesetz aber kann dadurch nicht seine Gültigkeit verlieren, dass ein Teil der Zerfallteile nicht in den neutralen Zustand zurückkehrt, sondern in einem elektrischen Zustande verbleibt, wenn auch natürlich die Massenwirkungskonstante andere Werte erhält, weil neutrale und elektrische Zerfallteile verschiedenen Energieinhalt haben. Wir haben die Zerfallgleichung also in folgender Form zu schreiben:

$$C(K, \bar{K}) \cdot C(A, \bar{A}) \cdot k_0' = C(KA).$$

Hierin sollen $C(K, \overset{+}{K})$ und $C(A, \bar{A})$ bedeuten, dass die neutralen und die elektrisch geladenen Zerfallteile im Sinne des Massenwirkungsgesetzes als eine Molekülart zu rechnen sind. Die Gleichung besagt, dass gewöhnliche und elektrolytische Dissoziation nebeneinander bestehen, und dass nur ein Teil der Zerfallteile als Träger der elektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels in Frage kommt. Das Verhältnis der Ionendissoziation zur Gesamtdissoziation, also das Verhältnis:

$$\frac{C(\overset{+}{K})}{C(K, \overset{+}{K})}$$

können wir als den Koppelungsgrad K_0 des Lösungsmittel bezeichnen. Wir können den Koppelungsgrad anstatt durch die Konzentrationen vielleicht anschaulicher durch die Molekülzahlen definieren. Wenn n_1 die Zahl der neutralen und n_2 die Zahl der elektrischen Zerfallatome bedeuten, so ist:

$$K_0 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} .$$

In der idealen Gasphase ist $K_0 = 0$ und in der idealen Flüssigkeitsphase $K_0 = 1$. Im letzteren Falle können wir die Zerfallgleichung als Ionengleichung schreiben:

$$C(\overset{+}{K}) \cdot C(\bar{A}) \cdot k_0' = C(KA) ,$$

weil ein Zerfall in neutrale Bestandteile nicht mehr in einem praktisch nachweisbaren Grade vorhanden ist. Der Koppelungsgrad ist abhängig von der Grösse der in der Flüssigkeit wirksamen van der Waalsschen Kräfte. Wir wollen daher im Folgenden kurz von einem den Koppelungsgrad bestimmenden Koppelungsvermögen oder Koppelungsfaktor des Lösungsmittels sprechen.

Die in dieser Weise definierten elektrolytischen Ionen sind nur existenzfähig, solange das in dem flüssigen Lösungsmittel wirksame van der Waals sche Kraftfeld besteht, und sie gehen in den neutralen Zustand über, sobald dieses zu wirken aufhört. Der elektrische Zustand der Ionen ist hierbei nach unserer Annahme identisch mit dem, der die Atome in den Verbindungen zusammenhält, und der dem chemischen Wertigkeitszustande der Elemente entsprechen muss. Weitere Annahmen über die Art dieser elektrischen Zustände der Atome brauchen wir für den Zweck der vorliegenden Arbeit nicht zu machen. Es liegt naürlich nahe, anzunehmen, dass eine Identität vorliegt mit

den besonders durch Franck und seine Mitarbeiter quantitativ erforschten Gasionen, und ich hoffe, dass die Auswertung der im folgenden Teil aufgestellten quantitativen Beziehungen die noch fehlenden Verbindungsglieder ergeben wird [1]).

Theorie des elektrischen und dielektrischen Verhaltens der Leiter zweiter Klasse.

Wenn die soeben entwickelte Theorie des elektrolytischen Ionenzustandes der Zerfallteile eines reinen Lösungsmittels den Tatsachen entspricht, so muss sie auch eine Darstellung des elektrischen und des dielektrischen Verhaltens der Leiter zweiter Klasse gestatten. Wir betrachten zunächst die elektrische Leitfähigkeit. Nach unserer Theorie muss diese von drei Faktoren abhängen, von der Gesamtdissoziation, dem Koppelungsfaktor und der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen. Gesamtdissoziation und Wanderungsgeschwindigkeit nehmen in allen bekannten Fällen mit steigender Temperatur zu. Der Koppelungsfaktor, der von den van der Waalschen Kräften herrührt, nimmt aber mit steigender Temperatur ab, und zwar in einer ziemlich steilen Kurve, so dass dieser Einfluss der entscheidende sein wird. Wir werden hieraus schliessen, dass die Leitfähigkeit eines reinen Lösungsmittels mit zunehmender Temperatur durch ein Maximum gehen muss, und dass für verschiedene Lösungsmittel diese Maxima bei um so höherer Temperatur liegen, je höhere Werte die kritischen Daten der betreffenden Lösungsmittel besitzen. Über reine Lösungsmittel liegen freilich kaum zuverlässige Messungen vor. Da aber, wie wir weiter unten sehen werden, der Koppelungsfaktor des Lösungsmittels auch für den Ionenzustand gelöster Verbindungen die ausschlaggebende Rolle spielt, so werden wir ein gleiches Verhalten auch für verdünnte Lösungen erwarten. Die über diese Frage vorliegenden Untersuchungen haben nun in der Tat ergeben, dass die Leitfähigkeiten verdünnter Lösungen mit zunehmender Temperatur ausnahmslos durch ein Maximum gehen, und dass diese Maxima für verschiedene Lösungsmittel bei umso höheren Temperaturen liegen, je höhere Werte ihre kritischen Daten haben. Mit allerdings ziemlichen Schwankungen, die von der Natur der gelösten Verbindungen herrühren, liegen diese Maxima bei verschiedenen Lösungsmitteln um folgende Temperaturen herum:

[1]) Siehe hierzu den zusammenfassenden Vortrag von H. Thirring: „Die Valenzkräfte im Aufbau der Kristalle", Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 281 (1920).

Wasser höher als . . .	300°
Methylalkohol	+ 150°
Äthylalkohol	+ 100°
Flüssiges Ammoniak . .	+ 12°
Flüssiges Schwefeldioxyd	— 25°.

Das dielektrische Verhalten der elektrolytischen Lösungsmittel ist ausgezeichnet einerseits durch einen ungewöhnlich hohen Wert der Dielektrizitätskonstanten und andererseits durch seine grosse Temperaturabhängigkeit. Debye[1]) hat zur Erklärung das Vorhandensein fertiger Dipole angenommen, an deren Stelle wir, wie mir scheint, die durch die van der Waalsschen Kräfte bedingte Ionenkoppelung setzen können. Wir müssen erwarten, dass bei einem gegebenen Lösungsmittel mit zunehmender Vollkommenheit der Ionenkoppelung, d. h. im idealen Flüssigkeitszustande, wie er z. B. im Wasser von 0° nahe erreicht sein dürfte, die Dielektrizitätskonstante ihren grössten Wert hat, dass sie aber mit steigender Temperatur dauernd abnimmt, wobei die Änderung der Dielektrizitätskonstanten parallel zu gehen hätte mit der Änderung der van der Waalsschen Kräfte, d. h. der Verdampfungswärme, der Oberflächenspannung usw. Dass eine solche Parallelität vorhanden ist, haben schon verschiedene Forscher hervorgehoben[2]). Ich möchte nur noch ein Ergebnis von P. Eversheim[3]) anführen, der die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Schwefeldioxyds in dem Intervall von + 14 bis 157° bis über die bei 154·2° liegende kritische Temperatur hinaus untersucht hat. Die Dielektrizitätskonstante nahm hierbei von 14·3 auf 2·1 ab, wobei in der Nähe der kritischen Temperatur zwar ein stärkerer Abfall, jedoch kein Sprung stattfand.

Eine diskontinuierliche und zugleich sehr starke Änderung der Dielektrizitätskonstanten tritt dagegen bei allen Leitern zweiter Klasse ein, wenn sie aus dem flüssigen in den festen kristallinen Zustand übergehen. Während z. B. die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Wassers von 0° grösser als 80 ist, ist die des festen Eises nur ungefähr gleich 3. Im Sinne unserer Auffassung werden wir dies so deuten, dass im kristallinen Zustande mit seiner festen Gitteranordnung zwischen benachbarten Molekülen kein nennenswerter Austausch

[1]) P. Debye, Physik. Zeitschr. **13**, 97 (1912).

[2]) P. Drude, Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 267 (1897); R. Abegg, Wied. Ann. **60**, 57 (1897); J. W. Brühl, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 1 (1899).

[3]) Ann. d. Physik **8**, 539 (1902); **13**, 492 (1904).

der Zerfallteile stattfindet, und dass darum eine Ionenkoppelung nicht mehr möglich ist.

Was die Dielektrizitätskonstante verdünnter Lösungen anbetrifft, so werden wir auf Grund der entwickelten Theorie erwarten, dass diese abgesehen von dem geringeren Einfluss der Änderung der Dichte von der des reinen Lösungsmittels nur dann merklich verschieden sein kann, wenn durch die Auflösung der betreffenden Stoffe die den Ionenkoppelungsfaktor des Lösungsmittels bedingenden molekularen Anziehungskräfte eine merkliche Änderung erfahren. Solche Änderungen sind aber bei verdünnten Lösungen nicht in merklichem Grade vorhanden, und wir müssen demnach erwarten, dass die Dielektrizitätskonstante verdünnter Lösungen von der der reinen Lösungsmittel nicht wesentlich verschieden ist, wie es auch nach den umfangreichen Messungen von Drude[2]) der Fall ist.

Theorie des Ionenzustandes, der dem Lösungsmittel fremden Elemente.

Ich war zuerst unschlüssig, ob ich schon an dieser Stelle auf den Ionenzustand der dem Lösungsmittel fremden Elemente eingehen sollte, weil diese Darlegungen nicht vollständig ohne die folgenden Entwickelungen verstanden werden können. Ich bitte dieses Kapitel daher mehr als einen Hinweis und eine Vorbereitung auf die folgenden Ausführungen zu betrachten, welche ich aus dem Grunde nicht für unwesentlich halte, weil sie die Aufmerksamkeit von vornherein auf die wesentlichen Punkte des Entwickelungsganges zu lenken geeignet sind.

Wir bringen mit dem Lösungsmittel (KA) ein drittes gleichfalls einwertiges Element E in Berührung. In der Gasphase werden sich dann entsprechend den Werten der Verwandtschaftskonstanten die Verbindungen (EA) und (EK) bilden. Die Erfahrung zeigt nun, dass von diesen beiden Verbindungen entweder nur die eine oder nur die andere in merklichem Betrage in Lösung geht, d. h. dass das Element E in nachweisbarer Menge entweder nur als Kation oder nur als Anion in Lösung geht. Wenn sich das Lösungsmittel jedoch in der Nähe des kritischen Zustandes befindet, werden wir auch in der Flüssigkeitsphase die beiden Verbindungen (EA) und (EK) haben, und zwar in ähnlichen Konzentrationen wie in der koexistierenden Gasphase. Beim Anwachsen der van der Waalsschen Kräfte findet aber eine starke

[1]) Loc. cit.

und verschiedene Beeinflussung der Verteilungskonstanten der beiden Verbindungen (*EA*) und (*EK*) statt. Als Erfahrungsergebnis können wir hierbei feststellen, dass sich beide Verteilungskonstanten stets in entgegengesetztem Sinne ändern, d. h. dass zunehmende Löslichkeit der einen Verbindung gleichzeitig abnehmende der andern bedingt. Gleichzeitig ändern sich, wie wir im folgenden Teil ausführlich begründen werden, die Verwandtschaftskonstanten der gelösten Verbindungen in dem Sinne, dass ihre Werte mit zunehmender Löslichkeit ab-, mit abnehmender aber zunehmen.

Wir schreiben in unserer Theorie den van der Waalsschen Kräften eine binär-äquivalent-koppelnde Wirkung auf die Zerfallteile des Lösungsmittels zu und müssen erwarten, dass sich diese Wirkung auch auf die Zerfallteile gelöster Verbindungen erstreckt. Wie aber ist eine solche Koppelung möglich, wenn das Element zu den beiden Komponenten des Lösungsmittels ganz verschiedene Verwandtschaften besitzt? Die binär-äquivalente Koppelung oder die Ionenkoppelung bedeutet, dass in jedem Raumteil der Lösung gleichviel Kationen und Anionen sein müssen. Wenn wir aber die beiden Verbindungen (*EA*) und (*EK*) mit ganz verschiedenen Verwandtschaftskonstanten, die in der Gasphase k_1 und k_2 sein mögen, in das Lösungsmittel bringen, so sieht man leicht, dass eine solche Ionenkoppelung nicht möglich ist, so lange die Verwandtschaften der gelösten Verbindungen, die wir mit k'_1 und k'_2 bezeichnen wollen, voneinander verschieden sind. In der Nähe der kritischen Temperatur des Lösungsmittels werden die Verwandtschaftskonstanten der gelösten Verbindungen Werte haben, die von den entsprechenden Werten der Gasphase nur wenig verschieden sind. Aber dann ist in der Flüssigkeitsphase auch noch keine Ionenkoppelung vorhanden. Je mehr sich diese ausbildet, je mehr müssen die Verteilungskonstanten der Verbindungen (*EA*) und (*EK*) und damit ihre Verwandtschaftskonstanten durch die Lösungskräfte in dem Sinne beeinflusst werden, dass schliesslich k'_1 praktisch gleich k'_2 ist. Wenn dann einige Atome des Elementes *E* intermediär in den neutralen Zustand übergehen, was nur bei unendlich grossen Koppelungskräften unmöglich wäre, so würden diese in gleicher Weise als Kationen mit dem anodischen, wie als Anionen mit dem kathodischen Bestandteil des Lösungsmittels reagieren, so dass das Ionengleichgewicht keine Störung erleidet, was bei anderen Verwandtschaftswerten stets der Fall wäre. Die hiermit in ihrem Grundriss dargelegte Theorie löst also auch das Rätsel, warum das Natriumion im Wasser zur Hydroxylgruppe nur eine so geringe Verwandtschaft zeigt. Das vollständige Verständnis

dieser Verhältnisse setzt, wie schon gesagt, die folgenden Entwickelungen der Gleichgewichtsbedingungen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase voraus.

Gleichgewichtsbedingungen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase, wenn ausser den binären Zerfallteilen des Lösungsmittels noch ein dritter Stoff E vorhanden ist.

Es sei ein Lösungsmittel (KA) gegeben, das nach der Gleichung $K + A = (KA)$ aus den beiden einwertigen Elementen K und A zusammengesetzt ist. Über dem Lösungsmittel befinde sich sein gesättigter Dampf, so dass hinsichtlich der ungespaltenen Verbindung (KA) zwischen beiden Phasen Verteilungsgleichgewicht herrscht.

In beiden Phasen befinde sich die Verbindung (KA) im Gleichgewicht mit ihren Spaltungsprodukten. In der Gasphase sei eine gewöhnliche, in der Flüssigkeitsphase dagegen eine elektrolytische Dissoziation vorhanden. Mit diesem System bringen wir ein drittes Element E in Berührung. Um die Verhältnisse möglichst einfach zu gestalten, nehmen wir an, dass auch dies dritte Element einwertig sei, und dass sich in dem ganzen System nur die drei Verbindungen (KA), (EK) und (EA) bilden. Wir werden später sehen, dass sich die Erweiterung auf die Bildung mehrwertiger Verbindungen, sowie auch die Einbeziehung vierter Elemente sehr einfach gestaltet. In Anlehnung an die bei wässrigen Lösungen eingeführten Bezeichnungen wollen wir die Verbindungen (EA) und (EK) ganz allgemein als Basen bzw. Säuren bezeichnen.

In der Gasphase, in der nach unserer Annahme eine gewöhnliche Dissoziation vorliegt, finden somit, wenn wir zu den Komponenten (K) und (A) des Lösungsmittels den dritten Stoff hinzufügen, die folgenden Reaktionen statt:

1. $K + A = (KA)$,
2. $E + A = (EA)$,
3. $E + K = (EK)$.

In der Flüssigkeitsphase soll nach unserer Voraussetzung eine elektrolytische Dissoziation stattfinden. Wir haben also in ihr folgende Ionenreaktionen anzunehmen:

4. $\overset{+}{K} + \bar{A} = (KA)$.
5. I. $\overset{+}{E} + \bar{A} = (EA)$.
   II. $\bar{E} + \overset{+}{K} = (EK)$.

Wie die Erfahrung lehrt, kann das Element (E) in praktisch nachweisbarer Menge entweder nur als Kation oder nur als Anion in Lösung gehen, d. h. es kann von den Gleichungen 5 stets nur die eine der Reaktionen 5 I oder 5 II in merklichem Betrage erfolgen. Wir haben jedoch anzunehmen, dass stets beide Reaktionen stattfinden, wenn auch die eine von beiden immer nur in so geringem Masse, dass wir bis heute kein Mittel haben, nachzuweisen, dass die Reaktion überhaupt erfolgt. Die Gründe, welche massgebend sind, ob ein Element in einem gegebenen Lösungsmittel als Kation oder als Anion in Lösung geht, kennen wir vorläufig nicht, und ihre Darlegung ist eine der wesentlichsten Aufgaben dieser Abhandlung.

In beiden Phasen herrsche Gleichgewicht zwischen den ungespaltenen Verbindungen und ihren Spaltungsprodukten. Wir setzen die Gültigkeit der Gas- und des Massenwirkungsgesetzes voraus und können daher die Gleichgewichtsbedingungen durch die Gleichungen 1a bis 5a darstellen:

$$c(K) \cdot c(A) \cdot k_0 = c(KA). \tag{1a}$$

$$c(E) \cdot c(A) \cdot k_1 = c(EA). \tag{2a}$$

$$c(E) \cdot c(K) \cdot k_2 = c(EK). \tag{3a}$$

$$C(\overset{+}{K}) \cdot C(\bar{A}) \cdot k_0' = C(KA). \tag{4a}$$

$$\left.\begin{aligned} \text{I.}\quad & C(\overset{+}{E}) \cdot C(\bar{A}) \cdot k_1' = C(EA). \\ \text{II.}\quad & C(\bar{E}) \cdot C(\overset{+}{K}) \cdot k_2' = C(EK). \end{aligned}\right\} \tag{5a}$$

Hier bedeuten c und C die Konzentrationen in der Gas- und Flüssigkeitsphase. Die Verwandtschaftskonstanten der einzelnen Reaktionen sind mit k bezeichnet. Dass wir statt der Dissoziationskonstanten ihre reziproken Werte, die Verwandtschaftskonstanten, benutzen, geschieht aus dem Grunde, weil sich hierdurch einige der sich später ergebenden Beziehungen durchsichtiger gestalten.

Wir setzen weiter voraus, dass bezüglich der ungespaltenen Verbindungen (KA), (EA) und (EK) zwischen beiden Phasen Verteilungsgleichgewicht herrsche, was durch folgende Gleichungen bedingt ist:

$$\frac{C(KA)}{c(KA)} = \text{konst.} \tag{6}$$

$$\left.\begin{aligned} \text{I.}\quad & \frac{C(EA)}{c(EA)} = \alpha. \\ \text{II.}\quad & \frac{C(EK)}{c(EK)} = \beta. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Da wir in der flüssigen Phase hinsichtlich des Lösungsmittels selbst nicht schlechthin von seiner Konzentration sprechen können, so bedeutet in Gleichung (4a) wie in Gleichung (6) $C(KA)$ die sogenannte aktive Menge des Lösungsmittels. Nach Gleichung (6) soll das Verhältnis zwischen dieser aktiven Menge des Lösungsmittels und seinem Dampfdruck konstant sein. In den Gleichungen (7) I und II bedeuten α und β die Verteilungskonstanten der betreffenden Verbindungen zwischen Flüssigkeits- und Gasphase. Wie schon erwähnt, kann in der Flüssigkeitsphase stets nur die eine der Verbindungen (EA) und (EK) in grösserer Konzentration vorhanden sein, während die der andern Verbindung unmessbar klein sein muss. Hierdurch wird jedoch der theoretischen Gültigkeit beider Gleichungen (7) kein Abbruch getan.

Wir wollen nun Gebrauch machen von der von Nernst eingeführten Darstellung elektrochemischer Gleichgewichte[1]). Statt der elektrolytischen Lösungstensionen, die sich auf die festen Elemente beziehen, verwenden wir jedoch, da wir in unseren Gleichungen der veränderlichen Konzentration der Elemente Rechnung tragen müssen, die elektrolytischen Lösungskonstanten und wollen diese mit P_K, P_A, $P_{\dot{E}}$, $P_{\bar{E}}$ bezeichnen. Wir können alsdann die Gleichgewichtsbedingungen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase in folgende dreifache Gleichung zusammenfassen:

$$\left.\begin{aligned} RT \ln \frac{P_K \cdot c(K)}{C(\dot{K})} &= - RT \ln \frac{P_A \cdot c(A)}{C(\bar{A})} \\ = RT \ln \frac{P_{\dot{E}} \cdot c(E)}{C(\dot{E})} &= - RT \ln \frac{P_{\bar{E}} \cdot c(E)}{C(\bar{E})} \cdot \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Die Bedeutung der elektrolytischen Lösungskonstanten erhellt daraus, dass beim Potential 0 der Gasphase gegen die Flüssigkeitsphase folgende Gleichungen erfüllt sein müssen:

$$\frac{P_K \cdot c(K)}{C(\dot{K})} = \frac{C(\bar{A})}{P_A \cdot c(A)} = \frac{P_{\dot{E}} \cdot c(E)}{C(\dot{E})} = \frac{C(E)}{P_{\bar{E}} \cdot c(E)} = 1. \quad (9)$$

Hieraus folgt:

$$P_K = \frac{C(\dot{K})}{c(K)}; \quad P_A = \frac{C(\bar{A})}{c(A)}; \quad P_{\dot{E}} = \frac{C(\dot{E})}{c(E)}; \quad P_{\bar{E}} = \frac{C(\bar{E})}{c(E)}. \quad (10)$$

[1]) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 129 (1889) und **8**, 110 (1891).

Die elektrolytische Lösungskonstante ist also gleich dem reziproken Wert der Verteilungskonstanten eines neutralen Gases in der Gasphase und dem daraus entstehenden Ion in der Flüssigkeitsphase[1]). Es mag hervorgehoben verden, dass die von Nernst begründete Darstellung elektromotorischer Kräfte frei ist von jeder hypothetischen Annahme über die Art und Weise, in welcher der Übergang aus dem neutralen Gaszustand in den elektrolytischen Ionenzustand erfolgt.

Aus Gleichung (8) erhalten wir unter Benutzung der Gleichungen (1a) bis (7) folgende Ausdrücke für die elektrolytischen Lösungskonstanten des Elementes E:

$$\left.\begin{aligned} P_{\dot{E}} &= \frac{1}{P_A} \cdot \frac{C(\dot{E}) \cdot C(\dot{A})}{c(E) \cdot c(A)} \cdot \\ P_{\bar{E}} &= \frac{1}{P_K} \cdot \frac{C(\dot{K}) \cdot C(\bar{E})}{c(K) \cdot c(E)} \cdot \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

$$\left.\begin{aligned} P_{\dot{E}} &= \frac{1}{P_A} \cdot \frac{k_1}{k_1'} \cdot \alpha. \\ P_{\bar{E}} &= \frac{1}{P_K} \cdot \frac{k_2}{k_2'} \cdot \beta. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Die Gleichung (12) ist wohl zuerst von V. Rothmund abgeleitet worden, und zwar auf dem Wege eines Kreisprozesses für den speziellen Fall des Jodwasserstoffs[2]).

Festsetzung eines Bezugsnullpunktes der elektrolytischen Potentiale durch Gleichsetzung von P_K und P_A.

In den Gleichungen (11) und (12) sind P_A und P_K für ein gegebenes Lösungsmittel konstante Grössen. Um über ihre relativen Werte etwas aussagen zu können, wollen wir ein galvanisches Element betrachten, das aus dem reinen Lösungsmittel (KA) und zwei Elektroden besteht, an denen die Elemente (K) und (A) mit den Konzentrationen $c(K)$ und $c(A)$ wirksam werden.

$$K \;\Big|\; \begin{matrix} \text{reines Lösungsmittel} \\ C(\dot{K}) = C(\bar{A}) \end{matrix} \;\Big|\; A$$

[1]) V. Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 89 (1899).
[2]) Loc. cit.

Die Arbeit W, welche dieses Element zu leisten vermag, ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$W = e \cdot f = RT \ln \frac{P_K \cdot c(K)}{C(\overset{+}{K})} + RT \ln \frac{P_A \cdot c(A)}{C(\bar{A})} . \qquad (13)$$

Hierin bedeuten e die elektromotorische Kraft und f die Faradaysche Konstante.

Da in dem reinen Lösungsmittel $C(\overset{+}{K}) = C(\bar{A})$ ist, so folgt aus dieser Gleichung, dass die elektrolytischen Lösungskonstanten P_K und P_A bei gleichen Konzentrationen der beiden Stoffe in der Gasphase die Teile der Arbeit bestimmen, die bei ihrer Verbindung zu flüssigem (KA) von (K) und (A) einzeln geleistet werden. Auf direktem experimentellem Wege ist es unmöglich, diese Arbeitsanteile einzeln zu bestimmen, und damit ist eine direkte Bestimmung der Einzelwerte von P_K und P_A nicht möglich. Wir können eine dieser beiden Konstanten willkürlich wählen und müssen nach ihr die andere so bestimmen, dass die Gesamtarbeit W ungeändert bleibt. Mit anderen Worten bedeutet dies, dass wir über die Wahl eines Bezugs-Nullpunktes, gegen den wir die Einzelpotentiale der beiden Elektroden bestimmen, frei verfügen können. Wir wollen nun unseren Bezugs-Nullpunkt durch die Festsetzung bestimmen, dass wir das in dem gegebenen System zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase des reinen Lösungsmittels vorhandene Potential gleich Null setzen, sobald in der Gasphase chemisches Gleichgewicht vorhanden ist und die Konzentrationen von (K) und (A) einander gleich sind. Dies bedeutet die Gleichsetzung von P_K und P_A, so dass wir beide gleich einer besonderen Konstanten des Lösungsmittels P_L setzen können.

$$P_K = P_A = P_L . \qquad (14)$$

Die Wahl dieses Bezugs-Nullpunktes wird übrigens auch durch folgende Überlegung gerechtfertigt. Die Arbeit W wird offenbar durch die Vereinigung der beiden Komponenten (K) und (A) zu flüssigem (KA) geleistet. Nach dem Prinzip der Gleichheit von Aktion und Reaktion kann man annehmen, dass beide Komponenten, gleiche Konzentrationen vorausgesetzt, gleiche Teile der Arbeit leisten. Dies aber bedeutet ebenfalls eine Gleichsetzung von P_K und P_A.

Ich will an dieser Stelle nicht darauf eingehen, wo der auf diese Weise definierte Bezugs-Nullpunkt des Potentials im Vergleich zu dem sogenannten absoluten Nullpunkt des Potentials liegt, zu dessen Festsetzung man durch eine Reihe von indirekten Methoden gelangt. Es

sei jedoch betont, dass die Wahl eines anderen Nullpunktes nur die Einführung einer anderen Konstanten bedeuten würde, die in alle noch abzuleitenden Gleichungen eingesetzt werden kann, ohne dass die gefundenen Beziehungen sonst eine Änderung erfahren.

Bezüglich der Absolutwerte von P_L folgt aus den Gleichungen (9) und (14)

$$P_L = P_K = P_A = \sqrt{\frac{C(\overset{+}{K}) \cdot C(\bar{A})}{c(K) \cdot c(A)}}. \tag{15}$$

Mit Rücksicht auf die Gleichungen (1a) und (4a) kann man dieser Gleichung auch folgende Gestalt geben:

$$P_L = P_K = P_A = \sqrt{\frac{C(KA)}{c(KA)} \cdot \frac{k_0}{k_0'}}. \tag{15a}$$

Wenn wir übrigens die weiter unten abgeleitete Gleichung (17) auch auf das Gleichgewicht zwischen einem Lösungsmittel und seinem gesättigten Dampf anwenden könnten, so würden wir für P_L noch den folgenden Ausdruck erhalten:

$$P_L = P_K = P_A = \frac{C(KA)}{c(KA)} = \vartheta. \tag{15b}$$

worin ϑ das Verhältnis der aktiven Menge des flüssigen Lösungsmittels zu der Konzentration seines gesättigten Dampfes bedeutet. Würden wir dies Verhältnis gleich 1 zu setzen haben, so würden auch die Konstanten gleich 1 werden.

Einführung der Konstanten P_L in die Gleichung 12.

Wenn wir die für das Lösungsmittel charakteristische Konstante P_L in die Gleichung (12) einführen, erhalten wir folgende Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} P_{\overset{+}{E}} \cdot P_L &= \frac{k_1}{k_1'}\,\alpha. \\ P_{\bar{E}} \cdot P_L &= \frac{k_2}{k_2'}\,\beta. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Die Konstante P_L geht somit in gleicher Weise in jede elektrolytische Lösungskonstante ein, die wir gegen ein gegebenes Lösungsmittel bestimmen. Wir können sie daher in die Lösungskonstanten hineinnehmen, die dadurch natürlich eine etwas veränderte Bedeutung erhalten. Wir tun dies, und zwar ohne Einführung einer neuen Be-

zeichnung und schreiben statt (16):

$$\left.\begin{aligned} P_E^{+} &= \frac{k_1}{k_1'}\,\alpha, \\ P_{\bar{E}} &= \frac{k_2}{k_2'}\,\beta, \end{aligned}\right\} \qquad (16a)$$

wobei wir uns bewusst bleiben, dass die Lösungskonstante der Gleichung (16a) gleich dem Produkte $P_E \cdot P_L$ der Gleichung (16) ist.

Während wir zu den bisherigen Ergebnissen lediglich durch Anwendung der Gasgesetze, des Massenwirkungsgesetzes, des Verteilungssatzes und der Nernstschen elektrolytischen Verteilungskonstanten gelangt sind, beschreiten wir im folgenden Neuland. Wir werden hierbei in drei Schritten neue Annahmen und Vorstellungen entwickeln.

Im ersten Schritt diskutieren wir die Mitwirkung dissoziierender Kräfte bei der elektrolytischen Dissoziation und gelangen zu der Aufstellung eines Gesetzes, dass im Verteilungsgleichgewicht befindliche Verbindungen in koexistierenden Phasen gleiche Zerfallsgrade haben, und dass das Verhältnis der Verwandtschaftskonstanten gleich ist dem reziproken Werte der Verteilungskonstanten der ungespaltenen Verbindungen. Dieses Gesetz, das ich zuerst im Jahre 1905 aufgestellt habe[1]), hat inzwischen durch P. Walden eine weitgehende experimentelle Bestätigung erfahren[2]).

Im zweiten Schritt ziehe ich aus Gleichung (8), nach der das positive Lösungspotential eines Elementes, d. h. sein Bestreben, in ein gegebenes Lösungsmittel positive Ionen zu entsenden, entgegengesetzt gleich ist seinem negativen Lösungspotential d. h. seinem Bestreben, in dem gleichen Lösungsmittel negative Ionen zu bilden, den an sich nicht notwendigen, aber wohl durchaus wahrscheinlichen Schluss, dass

$$P_E^{+} = \frac{1}{P_{\bar{E}}}\,.$$

Der dritte und wichtigste Schritt betrifft die zu Anfang dieser Abhandlung schon umrissene Aufstellung einer — bisher fehlenden — Theorie des elektrolytischen Ionenzustandes.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 707 (1906); **61**, 633 (1908); Zeitschr. f. Elektrochem. **27**, 34 (1921).

Erster Schritt:

1. Definition der dissozierenden Kräfte. Wir wollen jetzt daran gehen, eine Beziehung zwischen den Verwandtschaftskonstanten k und k' einer zwischen zwei Phasen verteilten Verbindung und ihrer Verteilungskonstanten aufzustellen. Sobald man ein derartiges Verteilungsgleichgewicht untersucht, taucht die Frage nach den dissoziierenden bzw. assoziierenden Kräften auf, die in der Literatur fast allgemein einer jeden Phase zugeschrieben werden. Wir wollen zunächst festsetzen, was wir in den folgenden Ausführungen unter einer dissoziierenden, einer assoziierenden und einer reinen Lösungskraft verstehen wollen.

Der Dissoziationsgrad der Verbindung in der ersten Phase sei x, der in der zweiten x', k und k' seien die zugehörigen Verwandtschaftskonstanten, und die Verteilungskonstante der ungespaltenen Verbindung zwischen der zweiten und der ersten Phase sei $= \delta$.

Wenn wir ein Mol dieser Verbindung isotherm und reversibel aus der einen Phase in die andere überführen, haben wir in der ersten Phase die Arbeit $(1 + x) \cdot RT$ aufzuwenden, während wir in der zweiten die Arbeit $(1 + x') \cdot RT$ gewinnen. Den Unterschied dieser beiden Arbeiten $(x - x') \cdot RT$ wollen wir der Verschiedenheit der dissoziierenden bzw. assoziierenden Kräfte der beiden Phasen zuschreiben, so dass diese Beziehung also aussagt, dass von diesen Kräften in der einen Phase mehr bzw. weniger Arbeit geleistet wird als in der anderen Phase. Wenn wir als Vergleichsphase die Gasphase wählen, und von dieser annehmen, dass in ihr weder dissoziierende noch assoziierende Kräfte vorhanden sind, so können wir für $x' > x$ von einer dissoziierenden, und für $x' < x$ von einer assoziierenden Kraft des Lösungsmittels sprechen. Für den Fall $x' = x$ besitzt das Lösungsmittel weder dissoziierende noch assoziierende Kräfte, und wir kämen alsdann zu dem Schluss, dass in diesem Fall in dem Lösungsmittel nur reine Lösungskräfte wirksam sind.

Für den Fall der Gleichheit von x und x', also für den Fall der reinen Lösungskräfte lässt sich nun leicht eine sehr einfache Beziehung ableiten. Wenn wir das Massenwirkungsgesetz in der Form des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes anwenden, so erhalten wir die folgenden Gleichungen:

$$\frac{(1-x)}{x^2} = k \cdot c = \frac{(1-x')}{x'^2} = k' \cdot c' .$$

Hierin bedeuten x und x' die Dissoziationsgrade, k und k' die

Verwandtschaftskonstanten und c und c' die Gleichgewichtskonzentrationen der ungespaltenen Verbindung, deren Verhältnis gleich der Verteilungskonstanten δ ist. Aus diesen Gleichungen folgt ohne weiteres:

$$\frac{k}{k'} = \frac{c'}{c} = \delta. \tag{17}$$

Diese Gleichung besagt in Worten, dass das Verhältnitäs der Verwandtschaftskonstanten k und k' in zwei koexistierenden Phasen gleich ist dem reziproken Verhältnis der Konzentrationen der ungespaltenen Verbindung. Die Verwandtschaftskonstante besitzt hiernach für den Fall, dass in keiner der beiden Phasen dissoziierende oder assoziierende Kräfte vorhanden sind, den kleineren Wert in der Phase, in der die Konzentration der ungespaltenen Verbindung die grössere ist.

Da nun wohl ausnahmslos in allen Fällen, in denen in der Flüssigkeitsphase eine elektrolytische Dissoziation vorliegt, die Konzentration der ungespaltenen Verbindung in ihr um viele Zehnerpotenzen grösser ist als in der koexistierenden Gasphase, so folgt hieraus eine Verschiedenheit der Verwandtschaftskonstanten um ebensoviele Zehnerpotenzen, ohne dass man berechtigt wäre, dem Lösungsmittel irgendwelche dissoziierenden Kräfte zuzuschreiben.

Ich habe diese Gleichung auf Grund der auch an dieser Stelle wiedergegebenen Überlegungen im Jahre 1905 aufgestellt[1]). Seitdem hat P. Walden in einer Reihe von Arbeiten, und ohne meine Arbeit zu kennen, den experimentellen Nachweis erbracht, dass die Dissoziationsgrade gesättigter Lösungen desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln einander sehr nahe gleich sind und dass auch die durch Gleichung (17) geforderte Beziehung zwischen Verwandtschaftskonstanten und der Verteilungskonstanten der ungespaltenen Verbindung besteht[2]).

---

[1]) Loc. cit.

[2]) P. Walden, loc. cit.

Ich möchte noch anführen, dass J. J. van Laar im Jahre 1907 die Gleichung (17) ebenfalls aufgestellt und einen Beweis derselben zu geben versucht hat (Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie auf thermodynamischer Grundlage, Leipzig 1907, S. 122 und folgende). Ich vermag den van Laarschen Gedankengängen jedoch keine Beweiskraft beizumessen. Ein einwandfreier Beweis der Gleichung (17) setzt voraus, dass man die beim Lösungsvorgange wirkenden Kräfte kennt. Solange man diese Kenntnis nicht hat, wie es bei van Laar der Fall ist, stecken die Folgerungen schon verborgen in den gemachten Voraussetzungen. Die im Laufe dieser Abhandlung näher entwickelten Vorstellungen über die Art der beim elektrolytischen Lösungsvorgange wirkenden Kräfte machen es wahrscheinlich, dass diese in der Tat reine Lösungskräfte sind im Sinne der obigen Definition. Alsdann aber folgt Gleichung (17) als Selbstverständlichkeit.

Gleichung 17 und die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz.

Von Gleichung (17) wollen wir noch eine Anwendung machen, welche, wie mir scheint, geeignet ist, eine einheitliche Erklärung der bekannten Abweichungen vom Ostwald schen Verdünnungsgesetz[1]) zu geben, ohne dass man genötigt wäre, seine Zuflucht zu der Annahme der Bildung mehr oder weniger hypothetischer Verbindungen zu nehmen. Wenn wir als Vergleichsphase die Gasphase nehmen und die Gültigkeit der Gleichung (17) voraussetzen, so setzt die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes voraus, dass die Lösungskraft des Lösungsmittels durch die Auflösung der Verbindung nicht geändert wird, d. h. dass δ konstant bleibt. Nehmen wir einmal an, dass die Lösungskraft durch die Auflösung der Verbindung selbst erhöht wird, d. h. dass mit zunehmender Konzentration die Verteilungskonstante der ungespaltenen Verbindung selbst anwächst, so muss nach Gleichung (17) die Konstante k' abnehmen, d. h. der Zerfall mit zunehmender Konzentration stärker anwachsen als es dem Verdünnungsgesetz entspricht. Die in vorliegender Arbeit entwickelte Theorie lässt nun voraussehen, dass die Lösungskraft eines Lösungsmittels durch die Auflösung einer Verbindung eine wenn auch nicht grosse, so doch merkliche Beeinflussung erfährt und dass hierdurch die Verteilungskonstante der Verbindung sowohl zu — wie abnehmen kann, wobei die elektrolytischen Lösungskonstanten der Komponenten der gelösten Verbindungen eine entscheidende Rolle spielen. Wir kommen hierauf weiter unten nochmals zurück.

Verbindung der Gleichung 16a und 17.

Die Anwendung der Gleichung (17) auf die Verteilung der Verbindungen (EK) und (EA) zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase ergibt:

$$\frac{k_1}{k_1'} = \alpha\,, \qquad \frac{k_2}{k_2'} = \beta\,. \tag{18}$$

Führen wir dies Ergebnis in Gleichung (16a) ein, so folgt hieraus:

$$P_E^{+} = \alpha^2\,; \qquad P_{\bar{E}} = \beta^2\,. \tag{19}$$

Wir haben somit die elektrolytischen Lösungskonstanten P_E^{+} und $P_{\bar{E}}$ als eine Funktion einer einzigen Unbekannten, nämlich der Verteilungskonstanten α bzw. β der ungespaltenen Verbindungen (EA) bzw. (EK) dargestellt.

[1]) Sv. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 197 (1899).

Erörterung über die Berechtigung der Anwendung der Gleichung 17.

Die obenerwähnten Versuche von P. Walden beziehen sich auf den Vergleich elektrolytischer Dissoziationen in zwei flüssigen Phasen. Wir aber haben die Gleichung (17) auf das Gleichgewicht zwischen einer Gasphase mit gewöhnlicher Dissoziation und einer Flüssigkeitsphase mit elektrolytischer Dissoziation angewandt. Es fragt sich, ob dies berechtigt ist? Im Einklang mit den Versuchsergebnissen von P. Walden werden wir ohne Zweifel die Gleichung (17) anwenden können, wenn wir in der Gasphase die Elemente zunächst in den Ionenzustand überführen und dann das Verteilungsgleichgewicht betrachten. Statt der Gleichungen (1a) bis (3a) hätten wir alsdann die folgenden Gleichungen (1b) bis (3b) zu setzen:

$$c(\overset{+}{K}) \cdot c(\bar{A}) \cdot \varkappa_0 = c(KA). \tag{1b}$$

$$c(\overset{+}{E}) \cdot c(\bar{A}) \cdot \varkappa_1 = c(EA). \tag{2b}$$

$$c(\bar{E}) \cdot c(\overset{+}{K}) \cdot \varkappa_2 = c(EK). \tag{3b}$$

Hierin bedeuten $\varkappa_0$ und $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ die Verwandtschaftskonstanten der betreffenden Ionen in der Gasphase. Wenn wir diese Gleichungen in gleicher Weise wie vorhin mit den anderen Gleichungen verbinden, erhalten wir statt der elektrolytischen Lösungskonstanten $P_{\overset{+}{E}}$ und $P_{\bar{E}}$, welche das Gleichgewicht zwischen einem neutralen Gas und dem daraus entstehenden Ion betreffen, die Verteilungskonstanten der Ionen zwischen Flüssigkeits- und Gasphase, die wir mit $L_{\overset{+}{E}}$ und $L_{\bar{E}}$ bezeichnen wollen. Die der früheren durchaus analoge Ausrechnung führt zunächst statt der Gleichung (16a) zu der neuen Gleichung

$$\left.\begin{aligned} L_{\overset{+}{E}} &= \frac{\varkappa_1}{k_1}\,\alpha, \\ L_{\bar{E}} &= \frac{\varkappa_2}{k_2}\,\beta. \end{aligned}\right\} \tag{16b}$$

Die nunmehr ohne Zweifel berechtigte Anwendung der Gleichung (17) ergibt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\varkappa_1}{k_1} &= \alpha, \\ \frac{\varkappa_2}{k_2} &= \beta, \end{aligned}\right\} \tag{18a}$$

und die Vereinigung von (18a) und (16b) führt zu der neuen Beziehung

$$\left.\begin{aligned} L_{\overset{+}{E}} &= \alpha^2, \\ L_{\bar{E}} &= \beta^2. \end{aligned}\right\} \tag{19a}$$

Wir erhalten also für die elektrolytischen Verteilungskonstanten L die gleichen Werte, die wir vorhin für die elektrolytischen Lösungskonstanten P gefunden haben. Wir haben demnach zu setzen:

$$\left.\begin{aligned} P_E^+ &= L_E^+, \\ P_{\bar{E}} &= L_{\bar{E}}. \end{aligned}\right\} \qquad (19b)$$

Dies Ergebnis gibt zu dem Bedenken Anlass, ob wir überhaupt berechtigt sind, zu den elektrolytischen Ionen in der Flüssigkeitsphase ein Analogon in der Gasphase zu suchen. Hierzu ist einerseits zu sagen, dass es bis heute noch nicht gelungen ist, einen experimentellen Beweis für die Existenz elektrolytischer Gasionen zu erbringen, die wir als Analogon zu den elektrolytischen Ionen in der Flüssigkeitsphase zu betrachten hätten.

Andererseits tritt hier die Frage auf, die W. Biltz[1]) gelegentlich der Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft im Jahre 1920 aufgeworfen hat, ob ein Atom in der Gasphase in einem besonderen Wertigkeitszustand dauernd stabil sein könne. Ich glaube im übrigen in der von mir in der Einleitung gegebenen Theorie des elektrolytischen Ionenzustandes auf alle diese Fragen eine befriedigende Antwort dahin gegeben zu haben, dass der elektrolytische Ionenzustand nur unter dem Einfluss der in der flüssigen Phase wirksamen Ionenkoppelungskräfte existenzfähig ist, und dass wir keinen Anlass haben, in der Gasphase die Existenz eines besonderen, dem elektrolytischen Ionenzustand entsprechenden Zustandes der Atome anzunehmen. Mit Rücksicht auf den dargelegten kontinuierlichen Übergang der gewöhnlichen in die elektrolytische Dissoziation bin ich deshalb geneigt anzunehmen, dass die Gleichungen (18) und (19) in der zuerst gegebenen Form durchaus zu Recht bestehen und werde bei der weiteren Entwicklung von diesen Gleichungen ausgehen. Ich bemerke jedoch, dass sich alle weiteren Entwicklungen in durchaus analoger Weise auch unter Zugrundelegung von Ionengleichgewichten in der Gasphase durchführen lassen und zu durchaus analogen Gleichungen führen.

Zweiter Schritt:

$$P_E^+ = \frac{1}{P_{\bar{E}}} \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{1}{\beta}.$$

Unsere Gleichungen ergeben für jedes Element zwei an sich durchaus gleichberechtigte elektrolytische Lösungskonstanten P_E^+ und $P_{\bar{E}}$, je

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 491 (1920).

nachdem wir die Verbindung des Elementes mit dem kathodischen oder dem anodischen Bestandteil des Lösungsmittels betrachten. Nach Gleichung (19) sind diese elektrolytischen Lösungskonstanten gleich den Quadraten der Verteilungskonstanten der betreffenden Verbindungen. Wir wollen nunmehr versuchen festzustellen, ob zwischen den relativen Werten dieser beiden Lösungskonstanten und damit auch zwischen α und β irgendeine Beziehung besteht. Nach Gleichung (8) und (9) ist das positive Lösungspotential eines Elementes, d. h. sein Bestreben, in ein Lösungsmittel positive Ionen zu entsenden, entgegengesetzt gleich seinem negativen Lösungspotential, d. h. seinem Bestreben, in dem gleichen Lösungsmittel negative Ionen zu bilden. Der Wert dieser Potentiale hängt ausser von den positiven und negativen Lösungskonstanten und der gegebenen Konzentration des Elementes noch von den Konzentrationen der positiven und negativen Ionen ab. Da diese aber durch (18) mit α und β und diese wiederum durch (19) mit P_E^+ und $P_{\bar{E}}$ in fester Beziehung stehen, so werden wir die hierdurch zwar noch nicht bewiesenen aber doch sehr wahrscheinlichen Annahmen machen können:

$$\alpha = \frac{1}{\beta}. \tag{20}$$

$$P_E^+ = \frac{1}{P_{\bar{E}}}. \tag{21}$$

Um die Bedeutung dieser Gleichungen zu verstehen, wollen wir noch eine andere Überlegung durchführen. Wir denken uns das Lösungsmittel bis zu seiner kritischen Temperatur erwärmt, so dass wir nur eine einheitliche Phase haben. Gehen wir mit der Temperatur um ein Differential herunter, so dass sich das System gerade in ein zweiphasiges scheidet, so werden α und β, d. h. die Verteilungskonstanten der Verbindungen (EA) und (EK) Werte haben, die von 1 nur unmerklich verschieden sind. Je mehr wir uns von dem kritischen Zustande des Lösungsmittels entfernen, um so mehr wachsen, wie die Erfahrung lehrt, die Kräfte, welche auf eine zunehmende Veränderung der Verteilungskonstanten hinwirken. Wir können die Ursache dieser Kräfte, die wir kurz Lösungskräfte nennen wollen, wie wir in der Einleitung ausgeführt haben, in den, den flüssigen Zustand herbeiführenden van der Waalschen Anziehungskräften suchen. Da nun die Erfahrung lehrt, dass in einem elektrolytischen Lösungsmittel, als dessen typischen Repräsentanten wir das Wasser ansehen können, unter normalen Bedingungen nur die eine der beiden Verbindungen (EA) und (EK) in grösserer Konzentration vorhanden, die der andern

aber unmessbar klein ist, so müssen wir folgern, dass die Lösungskräfte in der Weise wirken, dass sie die Verteilungskonstante der einen dieser beiden Verbindungen erhöhen, die der andern erniedrigen, dass sie also α und β im entgegengesetzten Sinne verändern. Würden wir noch annehmen können, dass die Lösungskräfte auf α und β in gleichem Betrage, jedoch in entgegengesetztem Sinne wirksam sind, so würde hieraus die Reziprozität von α und β und damit auch von P_E^+ und $P_{\bar{E}}$ folgen.

Folgerungen aus Gleichung 20 und 21.

Aus (20) folgt in Verbindung mit (18) die Gleichung:

$$\alpha \cdot \beta = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_1' \cdot k_2'} = 1\,, \tag{22}$$

oder

$$k_1' \cdot k_2' = k_1 \cdot k_2\,. \tag{22a}$$

Wenn wir von der Temperaturabhängigkeit absehen, sind k_1 und k_2 konstante Grössen, während k_1' und k_2' ebenso wie α und β von der Grösse der Lösungskräfte, d. h. von dem Zustand des Lösungsmittels abhängen. Die Gleichung (22) besagt also, dass sich die Verwandtschaftskonstanten k_1' und k_2' der Verbindungen (EA) und (EK) in der Flüssigkeitsphase mit der Veränderung dieser Phase in der Weise ändern, dass ihr Produkt konstant bleibt und zwar gleich dem Produkt der betreffenden Verwandtschaftskonstanten der Gasphase. Da nun die Verteilungskonstante der einen Verbindung mit zunehmenden Lösungskräften zu-, die der andern abnimmt, so folgt, dass die entsprechenden Verwandtschaftskonstanten sich im umgekehrten Sinne ändern müssen. Die Verwandtschaftskonstante der Verbindung, deren Löslichkeit wächst, muss sinken, die der andern dagegen steigen. Wenn wir diesem Gedankengang folgen, taucht sofort die Frage auf, ob sich die Werte von α und β, und damit die der entsprechenden Verwandtschaftskonstanten mit wachsenden Lösungskräften dauernd weiter ändern, oder ob sich hier aus irgend welchen Gründen Grenzwerte ergeben.

Dritter Schritt:

Definition des Ionenzustandes eines dem Lösungsmittel fremden Elementes durch die Bedingung, dass im Grenzfalle eines vollkommenen elektrolytischen Lösungsmittels k_1' und k_2' einander gleich werden.

Unsere dritte Annahme, die zugleich die entscheidende ist, welche den Zustand eines dem Lösungsmittel fremden Ions definiert, geht dahin, dass sich k'_1 und k'_2 mit zunehmenden Lösungskräften nicht beliebig weiter ändern, sondern einem Grenzwert zustreben, der durch ihre Gleichheit bedingt ist. Diese Gleichheit besagt aber, dass das Element E alsdann als Kation die gleiche Verwandtschaft zum Anion des Lösungsmittels zeigt, wie als Anion zu seinem Kation. Mit der Erreichung dieses Zustandes haben die Ionenkoppelungskräfte des Lösungsmittels ihr Ziel erreicht.

Hiermit ist zugleich eine bisher noch fehlende Theorie des elektrolytischen Ionenzustandes gegeben, welche auch eine Erklärung liefert für die vom chemischen Standpunkt bisher völlig ungeklärte Tatsache, dass z. B. das Natriumion zu dem Hydroxylion im Wasser eine so geringe Verwandtschaft zeigt, d. h. dass das Natriumhydroxyd in wässriger Lösung so weitgehend zerfallen ist.

Wir nehmen also an, dass im Grenzfall eines vollkommenen elektrolytischen Lösungsmittels die folgende Gleichung erfüllt ist:

$$k'_1 = k'_2 . \tag{23}$$

Mit Rücksicht auf (22a) folgt hieraus:

$$k'_1 = k'_2 = \sqrt{k_1 \cdot k_2} \tag{24}$$

und in Verbindung mit Gleichung (18):

$$\alpha = \frac{k_1}{\sqrt{k_1 \cdot k_2}} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} ; \quad \beta = \frac{k_2}{\sqrt{k_1 \cdot k_2}} = \sqrt{\frac{k_2}{k_1}} \tag{25}$$

und endlich in Verbindung mit Gleichung (19)

$$P_E^+ = \frac{k_1}{k_2} ; \quad P_{\bar{E}} = \frac{k_2}{k_1} \tag{26}$$

Die beiden letzten Gleichungen sind von allergrösster Tragweite. Sie besagen, dass sowohl die Verteilungskonstanten α und β, wie die elektrolytischen Lösungskonstanten eines Elementes gegenüber einem gegebenen elektrolytischen Lösungsmittel ausser von dem Zustande dieses Lösungsmittels nur von den Verwandtschaftskonstanten des Elementes zu den Komponenten des Lösungsmittels abhängen. Sofern die Verwandtschaftskonstanten bekannt sind, gestatten diese Gleichungen die Voraussage, ob und in welchem Betrage ein Element in einem gegebenen elektrolytischen Lösungsmittel Ionen zu bilden vermag. Die in den Gleichungen (25) und (26) gegebenen Werte

stellen, wie schon bemerkt, Grenzwerte dar, die nur in einem vollkommenen elektrolytischen Lösungsmittel erreicht werden, wobei unter einem vollkommenen elektrolytischen Lösungsmittel ein solches verstanden ist, in dessen flüssiger Phase praktisch nur eine elektrolytische Dissoziation vorhanden ist. Sofern dieser Zustand nicht erreicht ist, tritt zu den Formeln (25) und (26) ein Faktor hinzu, dessen Wert um so kleiner wird, je mehr sich das Lösungsmittel seinem kritischen Zustande nähert und der im Moment des Überganges in ein einphasiges System die reziproken Werte der in den Formeln angegebenen Ausdrücke erreicht, wobei für die Verwandschaftskonstanten natürlich die bei den betreffenden Temperaturen gültigen Werte einzusetzen sind. In Wasser von gewöhnlicher Temperatur dürfte dieser Koppelungsfaktor den Wert 1 nahe erreicht haben, so dass also Wasser von gewöhnlicher Temperatur ein nahezu vollkommenes elektrolytisches Lösungsmittel darstellt.

Erweiterung der vorstehenden Ergebnisse auf die Bildung mehrwertiger und zusammengesetzter Ionen.

Wir haben bisher nur die Bildung einwertiger Verbindungen und damit einwertiger Ionen betrachtet; die Erweiterung auf die Bildung mehrwertiger Verbindungen und entsprechend mehrwertiger Ionen ist jedoch ohne weiteres gegeben. Es handelt sich alsdann um die Reaktionen:

$$(E) + x(A) = (EA_x). \tag{27}$$

$$(E) + x(K) = (EK_x). \tag{28}$$

Wenn wir die Verwandtschaftskonstanten dieser Reaktionen wie vorhin mit k_1 und k_2 und die Wertigkeiten von E durch ein angefügtes x bezeichnen, erhalten wir für die Bildung mehrwertiger Ionen die Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_x &= \sqrt{\frac{k_{1x}}{k_{2x}}} \\ \beta_x &= \sqrt{\frac{k_{2x}}{k_{1x}}} \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

und

$$P^{+}_{Ex} = \frac{k_{1x}}{k_{2x}} \qquad P^{-}_{Ex} = \frac{k_{2x}}{k_{1x}}. \tag{30}$$

Man überschaut leicht, dass man in analoger Weise auch für die elektrolytischen Lösungskonstanten zusammengesetzter Ionen und ebenso

für die Verteilungskonstanten der betreffenden Verbindungen bestimmte Ausdrücke entwickeln kann. Man kann somit das ganze elektrische Verhalten der Elemente sowohl wie ihrer Verbindungen gegen jedes gegebene Lösungsmittel als Funktion der entsprechenden Verwandtschaftskonstanten k_1 und k_2 darstellen, wozu noch ein von dem Zustande des Lösungsmittels abhängiger Faktor hinzukommt, der mit wachsenden Molekularkräften im Grenzfalle den Wert 1 erreicht.

Den elektrolytischen Lösungskonstanten für Ionen verschiedener Wertigkeiten entsprechen bei der Konzentration 1 der zugehörigen Ionen die elektrolytischen Potentiale:

$$e_x = \frac{RT}{x} \ln P_x,$$

worin x die Wertigkeit bedeutet.

Ob ein Element in einem gegebenen Lösungsmittel Ionen verschiedener Wertigkeiten in messbaren Konzentrationen nebeneinander zu bilden vermag, hängt, wie der Verfasser an anderer Stelle[1]) eingehend dargelegt hat, von dem Werte der Zersetzungsspannung des Lösungsmittels, der durch die Verwandtschaftskonstante k_0 seiner Komponenten gegeben ist, und von der Grösse der Differenzen: $e_I - e_{II}$ bzw. $e_{II} - e_{III}$ oder einer anderen Kombination der betreffenden elektrolytischen Potentiale ab, worin I, II und III die entsprechenden Wertigkeiten bedeuten.

Hieraus aber folgt ein Ergebnis, das für die Systematik der Elemente von erheblicher Wichtigkeit ist. Wir dürfen nämlich aus der Tatsache, dass ein Element z. B. in wässeriger Lösung nur Ionen bestimmter Wertigkeiten zu bilden vermag, keineswegs den Schluss ziehen, dass das Element überhaupt nicht in andern Wertigkeiten zu existieren vermag, sondern nur, dass diese Wertigkeitsstufen in dem betreffenden Lösungsmittel nicht in merklicher Konzentration existenzfähig sind.

Erweiterung auf die gleichzeitige Anwesenheit zweier dem Lösungsmittel fremder Elemente und auf die Bildung von Neutralsalzen.

Wir wollen nunmehr zwei Elemente mit dem Lösungsmittel in Verbindung bringen und die beiden Elemente in Abkürzung der Worte Base und Säure mit B und S bezeichnen und hiermit zugleich andeuten, dass B als Kation, S als Anion in Lösung geht. Wir setzen wieder Einwertigkeit voraus. Die Ausdrücke für die Verteilungs-

[1]) K. Fredenhagen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 432 (1902).

konstanten der Verbindungen (BA) und (SK) sowie für die elektrolytischen Lösungskonstanten der Elemente B und S bleiben natürlich dieselben, welche wir vorhin abgeleitet haben. Wenn wir die Verwandtschaftskonstanten der Elemente B und S zu A und K gleich k_1 und k_2 bzw. k_3 und k_4 setzen, so erhalten wir:

$$P_B^+ = \frac{k_1}{k_2} \qquad P_{\bar{S}} = \frac{k_4}{k_3}.$$

Wir sehen im übrigen davon ab, dass sich in der Gasphase alle die vorhin besprochenen Verbindungen der Elemente B und S mit den Komponenten des Lösungsmittels in mehr oder minder erheblichem Betrage bilden und deshalb auch in der Flüssigkeitsphase in entsprechendem Betrage vorhanden sein müssen (Hydrolyse) und betrachten nur die Bildung der neu hinzukommenden Verbindung (BS) und wollen deren Verteilungskonstante γ berechnen. Für diese Berechnung genügen alsdann folgende Gleichungen:

$$c(B) \cdot c(S) \cdot k_5 = c(BS) \tag{31}$$

$$C(\overset{+}{B}) \cdot C(\bar{S}) \cdot k_5' = C(BS) \tag{32}$$

$$\frac{C \cdot (BS)}{c(BS)} = \gamma. \tag{33}$$

Im Gleichgewicht zwischen beiden Phasen gilt nach der Nernstschen Formel die Gleichung:

$$RT \ln \frac{P_B^+ \cdot c(B)}{C(\overset{+}{B})} = - RT \ln \frac{P_{\bar{S}} \cdot c(S)}{C(\bar{S})}. \tag{34}$$

Hieraus folgt

$$P_B^+ \cdot P_{\bar{S}} = \frac{C \cdot (\overset{+}{B}) \cdot C(\bar{S})}{c(B) \cdot c(S)} = \frac{C(BS)}{c(BS)} \cdot \frac{k_5}{k_5'} = \gamma \frac{k_5}{k_5'}. \tag{35}$$

Die Anwendung der Gleichung (17) auf die Verteilung der Verbindung (BS) führt zu der Gleichung

$$\frac{k_5}{k_5'} = \gamma \tag{36}$$

und hieraus folgt in Verbindung mit (35)

$$\gamma^2 = P_B^+ \cdot P_{\bar{S}} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{k_4}{k_3}.$$

Diese Gleichung kann aber, abgesehen von Fällen, für die wir die Bedingungen sofort feststellen werden, nur eine Annäherung darstellen, und zwar aus folgendem Grunde: Die Ausdrücke für P_B^+ und $P_{\bar{S}}$ haben

wir unter der Voraussetzung abgeleitet, dass als Bedingung für die binär-äquivalente Koppelung $k_1' = k_2'$ bzw. $k_3' = k_4'$ wird. Wenn nun aber ein gelöstes Molekül aus zwei dem Lösungsmittel fremden Elementen besteht, so müsste die binär-äquivalente Kopplung erfordern, dass im Grenzfalle alle 4 Verwandtschaftskonstanten, also k_1', k_2', k_3' und k_4', einander gleich würden. Dies ist aber offenbar unmöglich, wenn nicht schon von vornherein eine entsprechende Gleichheit der betreffenden Verwandtschaftskonstanten der Gasphase vorhanden ist. Im allgemeinen können daher im Falle der Auflösung von Salzen die gegeneinander wirkenden Kräfte, das ist auf der einen Seite die Koppelungskraft des Lösungsmittels und auf der anderen Seite die chemischen Verwandtschaften nur zu einem Kompromiss führen, dessen Berechnung nur auf molekularkinetischer Grundlage möglich sein wird. Rein qualitativ aber können wir auf Grund der entwickelten Theorie folgendes Ergebnis voraussagen: Während bei der Auflösung von Säuren und Basen zunehmende Molekularkräfte des Lösungsmittels ein Anwachsen ihrer Verteilungskonstanten bewirken, braucht dies bei der Auflösung von Salzen nicht der Fall zu sein. Bei Salzen wird die Verteilungskonstante nur dann dauernd anwachsen, wenn ihre beiden Bestandteile gleiche Lösungskonstanten haben. Ist dies nicht der Fall, so müssen die Verteilungskonstanten mit zunehmender Koppelungskraft des Lösungsmittels durch ein Maximum gehen, wobei dieses bei um so höherer Temperatur liegen wird, je mehr die beiden Lösungskonstanten des Salzes voneinander verschieden sind.

Bei den schon vorhin besprochenen Abweichungen vom Verdünnungsgesetz müssen diese Zusammenhänge berücksichtigt werden. Es ergibt sich, dass die Dissoziation von Säuren und Basen durch alle Einflüsse verstärkt werden muss, welche eine Vergrösserung der molekularen Anziehungskräfte des Lösungsmittels bewirken, während bei Salzen die Verhältnisse verschieden liegen.

Lösungskraft und Dielektrizitätskonstante.

Man hat mehrfach versucht[1]), die elektrolytischen Lösungsvorgänge rein physikalisch als eine Folge der grossen Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel darzustellen. Nach der hier entwickelten Theorie kommt aber der Dielektrizitätskonstanten eine derartig ausschlaggebende Bedeutung nicht zu. Die Dielektrizitätskonstante ist vielmehr ebenso wie die Lösungskraft eine Folge der in dem Lösungsmittel wirksamen

[1]) S. z. B. F. Krüger, Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 453 (1911).

molekularen Anziehungskräfte, welche die binär-äquivalente Koppelung bedingen. Es folgt hieraus eine Parallelität in dem Sinne, dass Lösungsmittel mit hohem elektrolytischen Lösungsvermögen zugleich auch eine hohe Dielektrizitätskonstante besitzen, und dass einer Zunahme der Dielektrizitätskonstanten auch eine Vergrösserung der Lösungskraft entspricht.

Die Lösungskräfte wirken nun aber durchaus nicht rein physikalisch wie ein mit besonderen elektrischen Eigenschaften ausgestatteter leerer Raum, sondern ihre Angriffspunkte hängen von den chemischen Verwandtschaften der Komponenten der zu lösenden Verbindungen zu denen des Lösungsmittels ab, wie wir dies vorstehend entwickelt haben. Hieraus folgt aber, dass eine Verbindung in Lösungsmitteln gleicher Dielektrizitätskonstante ausserordentlich verschiedene Löslichkeiten zeigen kann, wie es auch tatsächlich der Fall ist, wenn nicht auch zwischen den entsprechenden chemischen Verwandtschaften eine Ähnlichkeit vorhanden ist. In einer folgenden Abhandlung werde ich das hierüber bei nichtwässerigen Lösungsmitteln vorliegende Material zusammenstellen.

Die hier entwickelte Theorie zeigt auch, dass die Auflösung eines Salzes kein Vorgang ist, in dem das Lösungsmittel die Rolle eines leeren Raumes spielt, sondern, dass es sich hier um Kräftewirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem zu lösenden Salz handelt. Unsere Theorie liefert in diesem Sinne auch neue Gesichtspunkte für die Behandlung der sogenannten Hydrattheorien.

Vergleich mit der Erfahrung.

Wir wollen nun dazu übergehen, die Übereinstimmung der vorstehenden Theorie mit der Erfahrung zu prüfen. Ich beschränke mich hierbei auf die wässerigen Lösungen, und werde das über die anderen Lösungen vorliegende Material in einer anderen Arbeit zusammenstellen, wobei ich jedoch vorwegnehme, dass auch hier die Ergebnisse in vollkommener Übereinstimmung sind.

Dass die gegebene Theorie zunächst rein qualitativ eine Übersicht über das elektrische und dielektrische Verhalten elektrolytischer Lösungen zu geben gestattet, habe ich schon in dem ersten Kapitel dieser Arbeit dargelegt.

Die wichtigsten der abgeleiteten Resultate sind in den Gleichungen (25) und (26) niedergelegt. Die binären Spaltungsprodukte des Wassers sind die Hydroxylgruppe und der Wasserstoff. Nach Gleichung (26)

sollen alle Elemente, deren Verwandtschaft zur Hydroxylgruppe grösser ist als ihre Verwandtschaft zum Wasserstoff, für die also das Verhältnis k_1 zu k_2 grösser als 1 ist, im Wasser Kationen bilden, diejenigen aber, für die dieses Verhältnis kleiner als 1 ist, sollen sich in ihm als Anionen lösen. Die Elemente endlich mit annähernd gleichen Verwandtschaften zur Hydroxylgruppe wie zum Wasserstoff, sollen sich gegen Wasser praktisch neutral verhalten. Wenn wir die bekannteren Elemente nach diesem Gesichtspunkt hin anordnen, erhalten wir:

I. $k_1 : k_2 > 1$: Kationenbildner *K*, *Na*, *Mg*, *Al*, *Mn*, *Zn*, *Fe*, *Tl*, *Ni*, *Pb*, *Sn*, *Cu*, *Ag*, *Hg*.

II. $k_1 : k_2$ angenähert $= 1$: Elektrochemisches Verhalten gegen Wasser praktisch neutral *As*, *B*, *P*, *N*, *C*, *Si*.

III. $k_1 : k_2 < 1$: Anionenbildner *Te*, *Se*, *S*, *J*, *Br*, *Cl*, *F*.

Innerhalb der ersten Gruppe sind gemäss Gleichung (26) die positiven Lösungskonstanten um so grösser, je grösser das Verhältnis $k_1 : k_2$ ist, und in der dritten Gruppe sind entsprechend die negativen Lösungskonstanten um so grösser, je kleiner das Verhältnis $k_1 : k_2$ ist. Mit Hilfe des Nernstschen Wärmesatzes werden sich in einer Reihe von Fällen auch quantitative Berechnungen durchführen lassen, und ich glaube, dass sie gute Bestätigungen bringen werden.

Man sieht im übrigen, dass die hier aufgestellte Reihe mit der Voltaschen Spannungsreihe zusammenfällt. Diese Spannungsreihe hat aber nicht mehr den Charakter einer absoluten Spannungsreihe, den ihr Abegg und Bodländer mit ihrer Elektro-Affinitätstheorie[1]) zu geben versuchten, sondern wird zur Spannungsreihe, welche bedingt ist durch die Differenz der chemischen Verwandtschaften der Elemente zur Hydroxylgruppe und zum Wasserstoff. Hierbei gibt unsere Theorie, wie mir scheint, die erste plausible Erklärung dafür, warum chemisch so aktive Elemente wie z. B. Phosphor und Kohlenstoff in dieser Spannungsreihe elektrisch neutral sind. Unsere Theorie zeigt auch, wie ein Lösungsmittel beschaffen sein muss, in dem z. B. der Kohlenstoff Ionen bildet. Ausser hohen Molekularkräften muss dieses Lösungsmittel so beschaffen sein, dass der Kohlenstoff zu seinen binären Spaltungsprodukten verschiedene Verwandtschaften zeigt. Ich halte z. B. sehr wohl für möglich, dass die Karbide in dem kürzlich von Nernst und Moers[2]) untersuchten geschmolzenen Lithiumhydrid,

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453 (1899).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 323 (1920).

vorausgesetzt, dass die in diesem wirkenden Molekularkräfte hinreichend gross sind, in merklicher Menge Ionen bilden.

Nach Gleichung (25) ist die Verteilungskonstante

$$\text{der Basen} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}, \quad \text{die der Säuren} = \sqrt{\frac{k_2}{k_1}}.$$

Dieses Resultat ist nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zutreffend, soweit unsere Kenntnis der entsprechenden Verwandtschafts- und Verteilungskonstanten überhaupt quantitative Schlüsse zulassen.

Da die Quadrate der Verteilungskonstanten gleich den entsprechenden elektrolytischen Lösungskonstanten der Elemente sind, so folgt hieraus die Parallelität zwischen den elektrolytischen Lösungskonstanten und den Löslichkeiten der entsprechenden Säuren und Basen, auf die zuerst wohl Bodländer[1]) hingewiesen hat.

Zusammenfassung.

Die elektrolytische Dissoziationstheorie von Sv. Arrhenius ist einer der Hauptpfeiler der Theorie der Lösungen. Aber so gross auch die Erfolge dieser Theorie gewesen sind, so fehlt bis heute doch jede Erklärung, sowohl des Wesens des elektrolytischen Ionenzustandes wie der elektrolytischen Dissoziation. Arrhenius hat seine Theorie sozusagen als eine Tatsache in die Welt gesetzt, die durch die Fülle der sich aus ihr ergebenden experimentell prüfbaren Folgerungen bewiesen ist, obwohl es bis dahin nicht möglich war, diese Theorie aus dem übrigen Tatsachenmaterial der anorganischen Chemie abzuleiten, oder auch nur mit ihr in Beziehung zu bringen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bezüglich der Nernstschen Theorie der elektrolytischen Lösungstensionen, welche in der Elektrochemie eine so grosse Bedeutung erlangt hat. Auch hier fehlten die Beziehungen zu dem übrigen Tatsachenmaterial der anorganischen Chemie. Die Folge dieses Zustandes ist eine vollständige Zwiespältigkeit in dem Lehrgebäude der anorganischen Chemie, wie F. Arndt dies in seinem Vortrag „Die Valenzkräfte im Lichte der neueren chemischen Forschung“[2]) so treffend dargelegt hat, und was in den anschliessenden Diskussionen von verschiedenen Seiten bestätigt wurde.

Die von mir gegebene Theorie des elektrolytischen Ionenzustandes und der elektrolytischen Lösungskonstanten beseitigt diesen Zwiespalt

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 55 (1898).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 305 (1920).

und schlägt die verbindende Brücke, indem sie zeigt, unter welchen Bedingungen die gewöhnliche Dissoziation in eine elektrolytische übergeht, und indem sie die elektrolytischen Lösungskonstanten der Elemente und damit auch die Verteilungs- und Dissoziationskonstanten chemischer Verbindungen aus chemischen Verwandtschaften und einem von dem Zustand des Lösungsmittels abhängigen Faktor zu berechnen lehrt. Die gegebene Theorie gestattet zugleich zunächst rein qualitativ eine Darstellung des elektrischen und dielektrischen Verhaltens der Leiter zweiter Klasse. Ich bin mir natürlich bewusst, dass ich hierbei vielfach statt einer vollständigen Theorie nur die ersten Grundlagen einer solchen habe geben können. Ich glaube aber, dass eine kommende vollständige Theorie auf den hier gegebenen Grundlagen weiter bauen wird.

Leipzig, Theoretisch-physikalisches Institut.
März 1921.

Die Zustandsgleichung des Stickstoffs bei geringen Drucken und tiefen Temperaturen.

Von

R. Bartels und A. Eucken.

(Mit 1 Diagramm im Text.)

(Eingegangen am 25. 3. 21.)

1. Um aus den von Scheel und Heuse[1]) bei tiefen Temperaturen ausgeführten Messungen der spezifischen Wärme zweiatomiger Gase sichere Schlussfolgerungen hinsichtlich eines Abfalls der Rotationsenergie ziehen zu können, ist eine Reduktion derselben auf den idealen Gaszustand erforderlich, die vorläufig mittels der D. Berthelotschen Zustandsgleichung vorgenommen wurde. Eine Untersuchung Schimanks[2]) lässt nun aber erkennen, dass dieselbe gerade bei tiefen Temperaturen wenig genau ist, so dass eine direkte Bestimmung der Zustandsgleichung der fraglichen Gase bei tiefen Temperaturen wünschenswert war.

Eine Vermehrung des experimentellen Materials über die Zustandsgleichung erschien fernerhin von Wichtigkeit im Hinblick auf neuere Arbeiten von Keesom[3]) und Debye[4]) über die Molekularattraktion der Gase.

Die Zustandsgleichung des Stickstoffs war bisher nur bei höheren

---

[1]) Ann. d. Physik **37**, 79 (1912); **40**, 492 (1913); ferner „Wärmetabellen der phys.-techn. Reichsanstalt", Braunschweig 1919, S. 56.

[2]) Physik. Zeitschr. **17**, 393 (1916).

[3]) Leiden. Comm. Suppl. Nr. 24b, 25, 26 (1912); Physik. Zeitschr. **22**, 129 (1921).

[4]) Physik. Zeitschr. **21**, 178 (1920).

Temperaturen (oberhalb 0° C.) genauer untersucht[1]), für tiefe Temperaturen lagen nur einzelne Messungen vor[2]).

Da es für den Zweck der Arbeit ausreicht, sich auf geringe Drucke zu beschränken, handelte es sich darum, in der Gleichung:

$$pv = nRT(1 - B'p) \tag{1}$$

den Absolutwert und den Temperaturverlauf der Grösse B' zu ermitteln[3]).

2. Als Versuchsapparatur wurde ein Gasthermometer konstanten Druckes nach Callendar und Eumorfopulus[4]) benutzt, das im wesentlichen aus einer Thermometerbirne von etwa 80 ccm Inhalt, einem Quecksilbermanometer und einem stets auf 0° gehaltenen Hilfsgefäss bestand, dessen Volumen durch Zu- und Ablassen von Quecksilber verändert und genau verfolgt werden konnte.

Die Thermometerbirne wurde aus Jenaer Glas 59^{III} hergestellt, dessen Ausdehnungskoeffizient bei den in Frage kommenden Temperaturen bekannt ist[5]). Das Volumen der Birne bei Zimmertemperatur wurde unter den üblichen Vorsichtsmassregeln durch Auswiegen mit Quecksilber ermittelt.

Bei der Druckmessung kam es weniger auf den Absolutwert des Druckes an, als darauf, dass während einer Versuchsreihe genau der gleiche Druck herrschte. Dies wurde in genügendem Masse erreicht durch sorgfältige Einstellung des Quecksilbermeniskus des einen Manometerschenkels auf einen Glasdorn unter Verwendung einer 7 mal vergrössernden Lupe.

Die Ermittlung der Molzahl n der Birne geschah in folgender Weise: Zunächst wurde die Birne auf 0° gebracht, die in der Birne

---

[1]) Vgl. Keesom, Physik. Zeitschr. **22**, 137 (1921).

[2]) O. Sackur, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 568 (1914); Bestelmeyer und Valentiner, Ann. d. Physik **15**, 72 (1904).

[3]) Anstelle der Gleichung (1) wird von K. Onnes und seinen Mitarbeitern geschrieben (vgl. Keesom, loc. cit.):

$$pv = RT\left(1 + \frac{B}{v}\right) \tag{1b}$$

die obige Grösse B' ist daher mit B, dem sogenannten zweiten Virialkoeffizienten, durch die Gleichung $B' = -\frac{B}{RT}$ verknüpft. Wählt man als Einheit für v in (1b) das sogenannte theoretische Normalvolumen (2241·2 ccm), so ist hier $R = \frac{1}{273{\cdot}1}$ zu setzen.

[4]) Vgl. Henning, Temperaturmessung, Braunschweig 1915, S. 58.

[5]) Henning, loc. cit., S. 268.

befindliche Molzahl betrage dann n_0. Kühlt man nun die Birne auf die Versuchstemperatur ab, so muss man, um den Druck konstant zu halten, aus dem Hilfsgefäss durch Einlassen von Quecksilber eine bestimmte Gasmenge in die Birne hinüberdrücken, dessen Molzahl (n_1) sich leicht angeben lässt, wenn man die in das Hilfsgefäss eingelassene Quecksilbermenge misst. Es ist dann $n = n_0 + n_1$. Bei der Berechnung von n bei 0° C. wurde gleichfalls Gleichung (1) mit $B' = 0{\cdot}37 \cdot 10^{-3}$ benutzt.

Zur Temperaturmessung diente ein Sauerstoffdampfdruckthermometer in der im wesentlichen von H. v. Siemens[1]) angegebenen Form.

Der zur Füllung benötigte Sauerstoff wurde durch Erhitzen von Kaliumpermanganat in einem evakuierbaren System hergestellt.

Die zu den abgelesenen Sauerstoffdrucken gehörigen Temperaturen wurden nach einer von Cath[2]) angegebenen empirischen Formel berechnet:

$$\log p = -\frac{419{\cdot}31}{T} + 5{\cdot}2365 - 0{\cdot}00648 \cdot T \ (p \text{ in Atm.}).$$

Sollten diese Werte sich bei einer Nachprüfung der Drucke ändern, so würden die berechneten B-Werte gleichfalls eine entsprechende Änderung erfahren.

Die Herstellung der Versuchstemperaturen geschah durch ein Kühlbad mit flüssiger Luft, in welches aus einer Bombe Wasser- oder Sauerstoff eingeleitet wurde. Im ersteren Falle wurde ein Sinken der Temperatur bis etwa 75° abs. durch Verminderung des Partialdruckes des Stickstoffs über der Flüssigkeit, im zweiten Falle ein Steigen derselben bis etwa 90° abs. durch Erhöhung des Partialdruckes des Sauerstoffs erzielt; durch Regulieren und gemeinsames Einleiten im wechselnden Gemisch konnte jede gewünschte Temperatur erzielt und für längere Zeiten auf wenige hundertstel Grade konstant gehalten werden.

Schliesslich sei bemerkt, dass während einer Versuchsreihe die Zimmertemperatur sorgfältig konstant gehalten wurde (auf wenige zehntel Grade), da die Messungen gegen Schwankungen derselben (infolge des schädlichen Volumens) ziemlich empfindlich waren.

3. Zur Prüfung der Genauigkeit des Apparates wurde derselbe mit Wasserstoff, dessen Abweichungen von den Gasgesetzen bei

[1]) Ann. d. Physik **42**, 871 (1913).
[2]) Leiden. Comm. 152d (1918).

den in Frage kommenden Temperaturen durch K. Onnes und Braak[1] genau bestimmt sind, gefüllt, und der Apparat nun als Gasthermometer konstanten Druckes zur Temperaturmessung benutzt. Die aus diesen Messungen berechneten und die gleichzeitig mittels des Sauerstoffdampfdruckthermometers gemessenen Temperaturen mussten übereinstimmen.

Wasserstoffversuch.

T gemessen (Sauerstoffdampfdruck)	T berechnet (H_2-Thermometer)	T ber. — T gem.
89·452	89·498	+ 0·046
89·307	89·319	+ 0·012
88·355	88·396	+ 0·012
84·798	84·780	— 0·018
83·182	83·196	+ 0·014
83·000	83·047	+ 0·047
80·972	80·963	— 0·009
80·452	80·429	— 0·023
78·767	78·740	— 0·027
77·984	77·961	— 0·023
76·962	76·898	— 0·064

Aus den in vorstehender Tabelle angegebenen Werten geht hervor, dass eine Übereinstimmung von wenigen hundertstel Graden erzielt wurde. Zwar zeigten die H_2-Messungen gegenüber den Sauerstofftemperaturen einen Gang, da aber der mittlere Fehler (etwa $\pm 0{\cdot}02°$), nicht grösser als die Genauigkeit der Temperaturmessung selbst ist, wurde vorläufig davon abgesehen, an den Cathschen Zahlen eine Korrektion anzubringen.

4. Der zur Füllung verwendete Stickstoff wurde durch Erwärmen einer Lösung von Natriumnitrit mit Ammoniumsulfat unter Zusatz von etwas Natriumchromat hergestellt und mit Kaliumbichromatschwefelsäure sowie durch Überleiten über ein glühendes Kupferdrahtnetz von verunreinigenden Gasen befreit.

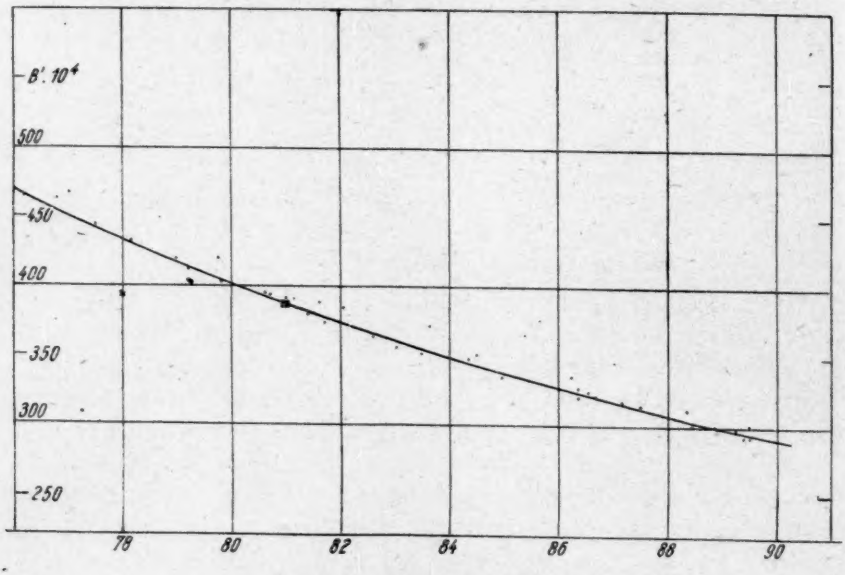
Es wurde eine Reihe von Versuchen bei verschiedenem Druck (zwischen $^1/_2$ und 1 Atm.) vorgenommen; die erhaltenen Resultate sind in Fig. 1 wiedergegeben.

Die erhaltenen B-Werte lassen sich durch folgende empirische Formel in befriedigender Weise darstellen:

$$B' = 0{\cdot}0022 + \frac{19600}{T^3} \text{ (rezipr. Atm.)}. \qquad (2)$$

[1] Leiden. Comm. 101b (1907).

Die hiermit berechnete Kurve ist in Fig. 1 ausgezogen worden; nur einzelne Messungen, die offenbar durch grössere Fehler entstellt sind, zeigen nennenswerte Abweichungen von derselben. Die Übereinstimmung mit den früher von Sackur bei 78·1° und von Bestelmeyer und Valentiner bei 81·01° gemessenen B-Werte ist, wie die Fig. 1 gleichfalls zeigt, eine gute.



B' = Wertkurve des Stickstoffs.
• = Werte eigener Messung.
× = Wert von Sackur.
⊡ = Wert von Bestelmeyer-Valentiner.

Fig. 1.

5. Die gemessene Zustandsgleichung des Stickstoffs wurde nun benutzt, um die von Scheel und Heuse bei Atmosphärendruck ausgeführten Messungen der spezifischen Wärme bei konstantem Druck des Stickstoffs auf den idealen Gaszustand zu reduzieren. Ausgehend von

$$v = \frac{R \cdot T}{p} - R \cdot T \cdot B'$$

ergibt sich durch zweimalige Differentiation nach T (bei konstantem

Druck) und Verwendung der empirischen Beziehung (2):

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{6R \cdot 19600}{T^4}.$$

Da auf Grund einer bekannten thermodynamischen Gleichung

$$\frac{dCp}{dp} = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$

gilt, so erhält man:

$$\frac{dCp}{dp} = +\frac{6R \cdot 19600}{T^3}.$$

Für $T = 92°$ berechnet sich hieraus mit $R = 1.985$ cal:

$$\frac{dC_p}{dp} = 0.300 \text{ cal.},$$

während sich nach D. Berthelot für die gleiche Temperatur ein Wert von 0.444 cal. ergibt. Da Scheel und Heuse für die Molekularwärme C_p des Stickstoffs bei $T = 92°$ 7.173 cal. angeben, erhält man jetzt für unendlich kleinen Druck $C_p = 6.873$ cal. Dieser Wert liegt nur noch um 0.07 cal. (1%) tiefer, als der nach der klassischen Gastheorie zu erwartende (6.944 cal.), während die Verwendung der Berthelotschen Zustandsgleichung zu einem um mehr als 0.2 cal. kleineren Wert führte.

Es fragt sich nun, ob die Differenz von 0.07 reell ist, oder auf einem Fehler, sei es des unter Atmosphärendruck erhaltenen C_p-Wertes, sei es der Differenz $C_p - C_{p_0}$, beruht; aus der Grösse der chemischen Konstanten des Stickstoffs würde folgen, dass der Wert $C_{p_0} = 6.944$ bei $T = 92°$ nicht in einem experimentell nachweisbaren Masse unterschritten werden kann[1]). Dass ein Fehler des gemessenen C_p-Wertes nicht unwahrscheinlich ist, lehrt ein Vergleich der C_p-Werte der genannten Autoren für Stickstoff (7.173), Luft (7.24) und Sauerstoff (7.31): Auf alle Fälle müsste der C_p-Wert für Luft nicht genau in der Mitte zwischen Stickstoff und Sauerstoff, sondern sehr viel näher bei dem Stickstoffwert liegen. Da gerade bei Luft eine grössere Reihe von Einzelmessungen ausgeführt wurden, als für Stickstoff, verdient dieser Wert (7.24 cal.) besonderes Vertrauen. Es ist bemerkenswert, dass seine Verwendung anstelle des Stickstoffwertes mit der oben für Stickstoff ermittelten Korrektion genau zu dem Wert von 6.94 cal. führt.

---

[1]) Vgl. A. Eucken, Jahrb. f. Radioakt. u. Elektr. **16**, 371 (1920).

6. Um die für Stickstoff erhaltenen B'-Werte mit den für andere Gase ermittelten Ergebnissen zu vergleichen (innerhalb eines grösseren Temperaturintervalls wurde allerdings bisher nur Wasserstoff untersucht) und um dieselben weiterhin zur Prüfung der verschiedenen Theorien zu verwenden, wurden sie zunächst auf die Grösse B umgerechnet (vgl. S. 71, Fussnote 3).

Die bisherigen Theorien verlangen nun übereinstimmend, dass sich B durch eine Formel von der Gestalt

$$B = B_\infty f\left(\frac{\Theta}{T}\right) \tag{3}$$

darstellen lassen muss, in der B_∞ den Grenzwert für B bei hohen Temperaturen und Θ eine zweite individuelle Konstante (Temperatur) bedeutet. Wählt man für Θ die sog. „Boyletemperatur", bei der B verschwindet, so erhält man beispielsweise:

Nach der van der Waalschen Gleichung:

$$B = B_\infty \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right). \tag{4}$$

Nach der D. Berthelotschen Gleichung:

$$B = B_\infty \left(1 - \frac{\Theta^2}{T^2}\right). \tag{5}$$

Unter der Annahme, dass die Molekeln sich wie elektrische Dipole anziehen[1]):

$$B = B_\infty \left\{1 - 0{\cdot}894 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 - 0{\cdot}096 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^4 - 0{\cdot}01 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^6 \cdots\right\} \tag{6}$$

Unter der Annahme, dass zwischen den Molekeln ein Zentralkraft herrscht, die proportional $\frac{1}{r^5}$ ist[1]):

$$\left.\begin{aligned} B = B_\infty \Big\{1 &- 0{\cdot}966 \left(\frac{\Theta}{T}\right) - 0{\cdot}0311 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 - 0{\cdot}00185 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 \\ &- 0{\cdot}000103 \left(\frac{\Theta}{T}\right)^4 \cdots\Big\} \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Die nachstehende Tabelle, die einen Vergleich der B-Werte für Stickstoff und Wasserstoff untereinander und den Berechnungen nach

[1]) Keesom, loc. cit.

$\frac{T}{\Theta}$	$\frac{B}{B_x}$ beobachtet		$\frac{B}{B_\infty}$ berechnet			
	N_2	H_2	v. d. Waals	D. Berthelot	Zentralkraft $\sim \frac{1}{r^5}$	$1-\left(\frac{\Theta}{T}\right)^{4/3}$
0·1495	—	— 13·3	— 7·14	— 42·6	— 8·20	— 13·9
0·193	—	— 8·8	— 5·25	— 25·2	— 6·40	— 8·3
0·240	— 8·5	— 6·5[1]	— 3·96	— 16·0	— 4·65	— 6·3
0·290	— 6·1	— 4·8[1]	— 3·06	— 10·6	— 3·47	— 4·6
0·519	—	— 1·70	— 1·16	— 2·64	— 1·23	— 1·55
0·639	—	— 0·98	— 0·71	— 1·41	— 0·74	— 0·90
0·843	—	— 0·34[1]	— 0·231	— 0·39	— 0·238	— 0·28
0·854	— 0·25	— 0·31[1]	— 0·213	— 0·36	— 0·220	— 0·25
0·903	— 0·20	— 0·19	— 0·130	— 0·219	— 0·140	— 0·16
1·00	± 0·0[1]	± 0·0	(± 0·0)	(± 0·0)	(± 0·0)	(± 0·0)
1·165	+ 0·22	+ 0·24	+ 0·175	+ 0·257	+ 0·183	+ 0·20
1·245	—	+ 0·320	+ 0·243	+ 0·346	+ 0·253	+ 0·28
1·476	+ 0·46	+ 0·49[1]	+ 0·404	+ 0·527	+ 0·410	+ 0·45
1·584	—	+ 0·558	+ 0·462	+ 0·587	+ 0·470	+ 0·51
2·550	—	+ 0·823	+ 0·762	+ 0·824	+ 0·764	+ 0·79
3·485	—	+ 0·894	(+ 0·894)	(+ 0·894)	(+ 0·894)	(+ 0·894)

den Formeln (4), (5) und (7) ermöglicht, enthält daher in der ersten Spalte die reduzierten Temperaturen $\frac{T}{\Theta}$, wobei für Stickstoff $\Theta = 320$, für Wasserstoff $\Theta = 107$ angenommen wurde. Bei den in den beiden folgenden Spalten wiedergegebenen Verhältnissen $\frac{B}{B_x}$ wurden die B_x-Werte so gewählt, dass die Zahlenreihen bei hohen Temperaturen übereinstimmten; auf den Absolutwert der B_x-Werte

(Stickstoff: $1{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$; Wasserstoff: $0{\cdot}705 \cdot 10^{-3}$)

ist kein Gewicht zu legen, da die Messungen sich nicht bis zu genügend hohen Temperaturen erstrecken. Um bei dem Vergleich der beobachteten $\frac{B}{B_x}$-Werte, mit den von den Formeln gelieferten, dieser Willkür bei der Bestimmung von B_x Rechnung zu tragen, wurden die berechneten $\frac{B}{B_x}$ Werte noch mit einer Konstanten multipliziert, die so gewählt wurde, dass bei $\frac{T}{\Theta} = 3{\cdot}485$ der berechnete und beobachtete Wert zusammenfielen.

Der Vergleich der für Stickstoff und Wasserstoff erhaltenen Zahlenreihen untereinander zeigt zunächst, dass dieselben nicht identisch

[1] Graphisch intrapoliert.

sind. Der Unterschied ist zwar nicht sehr beträchtlich, übersteigt aber bei weitem die Grösse der Versuchsfehler. Es ergibt sich somit, dass eine Darstellung von der allgemeinen Gestalt (3) nicht ausreichend ist, sondern dass zu einer vollständigen Wiedergabe der Messungen mindestens noch eine individuelle Konstante erforderlich ist. Die für höhere Dichten längst bekannte Ungenauigkeit des Theorems der übereinstimmenden Zustände lässt sich daher auch bei relativ geringen Dichten nachweisen. In molekularkinetischer Hinsicht folgt hieraus, dass die Molekeln des Stickstoffs und des Wasserstoffs nicht genau dem gleichen Attraktionsgesetz gehorchen.

Es ist nach diesem Befund kaum verwunderlich, dass die Übereinstimmung der nach den Formeln (4)—(7) zu berechnenden $\frac{B}{B_\infty}$ mit den beobachteten wenig befriedigend ist. Es fällt vielleicht auf, dass die bei hohen Temperaturen recht brauchbare D. Berthelotsche Gleichung für tiefe Temperaturen sehr viel schlechtere Ergebnisse liefert, als die van der Waalssche. Da, wie leicht zu übersehen, die für Dipole gültige Formel (6) bei tiefen Temperaturen noch erheblich grössere (negative) Werte liefern muss, als Formel (5), wurden die nach ihr berechneten Zahlen nicht in die Tabelle mit aufgenommen.

Zu einer empirischen Wiedergabe der Zahlenreihe des Wasserstoffs erweist sich die einfache Beziehung

$$\frac{B}{B_\infty} = 1 - \left(\frac{\Theta}{T}\right)^{4/3}$$

als brauchbar; für den Stickstoff wäre der Ausdruck

$$1 - \left(\frac{\Theta}{T}\right)^{3/2}$$

geeigneter.

Die von Keesom kürzlich für die Anziehung von Quadrupolen angegebene Reihenentwicklung konvergiert leider so schlecht, dass sie für tiefe Temperaturen

$$\left(\frac{T}{\Theta} < 1\right)$$

nicht verwendbar ist. Ebenso konnte die Debyesche Theorie, nach der die Attraktion der Molekeln auf einer Influenzwirkung beruht, noch nicht zur Prüfung herangezogen werden, da die angekündigte Berechnungen[1]), soweit uns bekannt, noch nicht veröffentlicht sind.

[1]) Debye, loc. cit.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe eines Gasthermometers konstanten Druckes wird die Zustandsgleichung des Stickstoffs zwischen 76° und 90° abs. und zwischen 0·5 und 1 Atm. gemessen.

Die Ergebnisse wurden durch eine empirische Formel für die Korrektionsgrösse B' zusammengefasst.

Der mit Hilfe dieser Formel auf den idealen Gaszustand reduzierte Wert der Molekularwärme C_p des Stickstoffs kommt dem klassischen Wert 6·944 cal. bei 92° abs. nunmehr sehr nahe.

Ein Vergleich des Temperaturverlaufs der reduzierten B'-Werte für Stickstoff und Wasserstoff ergibt, dass sich beide Kurven nicht völlig zur Deckung bringen lassen, sondern bei tiefen Temperaturen divergieren.

Breslau, im März 1921.
Phys.-chem. Institut der technischen Hochschule.

Bücherschau.

Die technisch wichtigen Mineralstoffe von K. Mieleitner, mit einem Vorwort von G. Groth. R. Oldenbourg, Berlin-München. 195 Seiten. Preis M. 15.50.

Das Werk soll dem Chemiker und den Vertretern verwandter Berufe die Kenntnis von den Lagerstätten und Fundorten der wichtigen Mineralstoffe vermitteln. Demgemäss werden die Mineralien in Hinsicht auf das technisch wertvolle in ihnen enthaltene Element abgehandelt und dabei Bemerkungen über die geologischen Beziehungen zu dem begleitenden Gestein und über die mutmassliche Entstehung der Mineralstoffe hinzugefügt. Das kleine Werk birgt ein mit grossem Fleiss zusammengetragenes Tatsachenmaterial. Leider fehlt aber gar zu häufig der Hinweis auf die chemische Zusammensetzung der Mineralien. Wenn der Verfasser z. B. vom Kryolith, Diaspor, Cölestin, Hübnerit, Färberit spricht, ohne die chemische Zusammensetzung überhaupt zu erwähnen, so ist das entschieden ein Mangel. Vielleicht könnte in einer späteren Auflage des Werkes ein Register angefügt werden, in dem hinter den Namen der Mineralien die chemische Formel oder kurz die Zusammensetzung der Stoffe angegeben würde. *Rd.*

Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen von Dr. K. Fajans. 3. Auflage. Sammlung Vieweg Heft 45. Preis M. 6.50.

Da diese Auflage nach dem schnellen Verbrauche der zweiten sehr rasch fertiggestellt werden musste, so sind nur wenige Veränderungen vorgenommen worden; die wichtigste ist ein Anhang, in dem die Untersuchungen von Aston über das Vorhandensein von Isotopie auch bei nicht radioaktiven Elementen besprochen werden. *C. D.*

Neuere Ergebnisse der Forschung über die Radioaktivität des Kaliums und Rubidiums im letzten Dezennium von Dr. Maximilian C. Neuburger.

Einige Fortschritte auf dem Gebiete der analytischen Chemie von A. Chaston Chapman, deutsch von Dr. Oscar Baudisch. Sonderausgabe aus der Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz, Breslau. Bd. 27. Heft 7. Stuttgart, Ferdinand Enke, 1921. Preis M. 2.50.

Das erste der beiden inhaltlich ganz verschiedenen kurzen Referate berichtet über die wichtigsten Untersuchungen, die zur Feststellung und theoretischen Erklärung der Radioaktivität von Kalium und Rubidium, besonders mit Rücksicht auf die Frage der Isotopie, angestellt worden sind. Das zweite ist ein 1917 vor der Chemical Society gehaltener Vortrag und behandelt die Entwicklung, welche die analytische Chemie teils durch die Einführung allgemein physikalisch-chemischer Prinzipien, teils durch Anwendung neuer Reagentien in den letzten Jahrzehnten erfahren hat. Am Schlusse wird die Wichtigkeit des Hochschulunterrichts in analytischer Chemie besprochen; dabei erwähnt der Verfasser als deutsche Universitäten, welche „Lehrstühle" für analytische Chemie haben, Heidelberg, München, Leipzig, Würzburg. Dies muss dahin richtiggestellt werden, dass in Leipzig ein Lehrauftrag für analytische Chemie nicht besteht. *C. D.*